



HAL
open science

Monocouches organiques auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires

Stéphane Lenfant

► **To cite this version:**

Stéphane Lenfant. Monocouches organiques auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lille 1, 2001. Français. NNT: . tel-01092344

HAL Id: tel-01092344

<https://hal.science/tel-01092344>

Submitted on 8 Dec 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

discipline : **Sciences des Matériaux**

par **Stéphane LENFANT**

Monocouches organiques auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires

soutenue le mercredi 21 novembre 2001 devant la commission d'examen

présidente :

Ghislaine COULON

rapporteurs :

Claude CHEVROT

Serge PALACIN

examineur :

Francis RONDELEZ

directeur de thèse :

Dominique VUILLAUME

A Jean-Luc et Augustin

avec mes meilleurs souvenirs,

A Annie, Yvette, Louis et Raymonde

avec affection,

A Catherine

avec amour,

A ceux que j'oublie

avec mes excuses.

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée à l'Institut d'Electronique et Micro-Electronique du nord (IEMN), dirigée par G. Salmer, dans le département de l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord (ISEN) placée sous la responsabilité de D. Stievenard, et dans l'équipe Physique de C. Delerue.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à D. Vuillaume pour m'avoir encadré durant cette thèse, pour sa disponibilité, et la confiance qu'il m'a accordée. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait partager ses connaissances ainsi que son enthousiasme.

Je remercie G. Coulon de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, et je suis très reconnaissant à C. Chevrot et S. Palacin d'avoir accepté le rôle de rapporteur, témoignant ainsi de l'intérêt porté à cette étude. Je remercie également F. Rondelez qui a accepté de participer au jury.

Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide de C. Chevrot et de F. Tran-van de l'Université de Cergy-Pontoise, pour les molécules synthétisées et les conversations riches que nous avons eu. Merci également à O. Bouloussa de l'institut Curie pour les molécules synthétisées. De même, je remercie M. Goldmann et P. Fontaine du Lure pour m'avoir accueilli, et permis de réaliser les mesures de diffraction X sur mes échantillons. Je n'oublie pas non plus J.P. Lelieur et B. Rigot de HEI pour les distillations et les essais de greffage que nous avons réalisés, également J. Moreau de Lille1 pour nos essais en spectroscopie UV visible, et P. Silberzan de l'institut Curie pour l'aide lors de l'utilisation de l'ellipsomètre.

L'aide et les compétences réunies à l'IEMN me furent également précieuses. Notamment A Leroy, et A. Fattorini pour les nombreuses métallisations réalisées, G. Mulleret M. François pour leur aide lors de la lithographie électronique, et également P. Armant lors des multiples dérangements pour obtenir quelques produits au magasin.

J'ai bénéficié également du savoir-faire de D. Deresmes pour les mesures électriques, l'utilisation de la microscopie à champ proche, et les batailles quotidiennes contre les ordinateurs ; de l'expérience de J. Collet et de L. Breuil sur les monocouches, de l'aide de K. Lmimouni pour le bâti de métallisation si capricieux, et également des connaissances de C. Krzeminski pour l'aspect théorique de ces travaux.

Et surtout, je tiens à remercier comme il se doit l'ensemble des personnes que j'ai rencontrées durant ces trois années, qui ont contribué à maintenir une ambiance détendue et chaleureuse : Laurent, Thomas, Maxime, Yan-Michel, Christophe, Vincent (san), Vincent (μ), Bernard, Philippe, Florence, Marie, Jean-Philippe, Thierry, Bruno, Guilhem, Joël, Laurent M., Corinne, Kamal, Olivier, Samuel, Simon, Mathieu, Gauthier...

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| introduction | 1 |
| 1 L'avenir de l'électronique passe-t-il par la molécule ? | 5 |
| 1.1 contexte | 5 |
| 1.2 un domaine de recherche encore jeune | 8 |
| 1.3 les fils moléculaires | 9 |
| 1.4 les diodes moléculaires | 14 |
| 1.4.1 les diodes de redressement | 15 |
| 1.4.2 les diodes à résistance différentielle négative (diodes RDN) | 19 |
| 1.5 les interrupteurs moléculaires | 22 |
| 1.6 les films moléculaires | 23 |
| 1.6.1 les films de Langmuir-Blodgett | 23 |
| 1.6.2 les films auto-assemblés | 24 |
| 1.7 les challenges de l'électronique moléculaire | 26 |
| 1.8 conclusion | 28 |
| 1.9 bibliographie | 29 |
| 2 Les outils d'analyse des monocouches | 33 |
| 2.1 caractérisation des énergies libres de surface | 33 |
| 2.1.1 présentation théorique | 33 |
| 2.1.2 angle de contact, caractérisation d'une surface | 36 |
| 2.1.3 détermination de la tension de surface à partir de l'angle de contact | 37 |
| 2.1.3.1 méthode de Zisman | 38 |
| 2.1.3.2 méthode d'Owens-Wendt | 38 |
| 2.2 ellipsométrie | 40 |
| 2.3 spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | 41 |
| 2.3.1 réflexion spéculaire | 44 |
| 2.3.2 transmission à l'angle de <i>Brewster</i> | 44 |
| 2.3.3 ATR (<i>Attenuated Total Reflexion</i>) | 45 |
| 2.4 microscopie à sonde locale | 47 |
| 2.4.1 le microscope à force atomique (AFM) en mode <i>tapping</i> | 50 |
| 2.4.2 le microscope à effet tunnel (STM) | 52 |
| 2.5 diffraction des rayons X | 53 |
| 2.6 mesures électriques | 56 |
| 2.6.1 mesure de la conductivité au travers du film | 57 |
| 2.6.2 capacité du film | 58 |
| 2.7 conclusion | 60 |
| 2.8 bibliographie | 61 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 3 | Les monocouches fonctionnalisées par greffage direct | 65 |
| 3.1 | bibliographie des monocouches fonctionnalisées par greffage direct | 66 |
| 3.2 | synthèse à partir d'un triméthoxysilane et d'un trihydroxysilane | 68 |
| 3.2.1 | présentation des molécules | 68 |
| 3.2.2 | protocole expérimental | 69 |
| 3.3 | caractérisation structurale | 70 |
| 3.3.1 | tension de surface | 70 |
| 3.3.2 | mesure d'épaisseur par ellipsométrie | 73 |
| 3.3.3 | étude de la surface par AFM | 74 |
| 3.3.4 | spectroscopie IR | 75 |
| 3.4 | caractérisation électrique | 78 |
| 3.4.1 | caractéristique courant-tension | 78 |
| 3.4.2 | mesures des capacités | 82 |
| 3.5 | conclusion | 84 |
| 3.6 | bibliographie | 85 |
| 4 | Les monocouches fonctionnalisées par modifications chimiques de surface | 87 |
| 4.1 | bibliographie des monocouches fonctionnalisées | 87 |
| 4.2 | synthèse | 89 |
| 4.2.1 | synthèse des monocouches de silane : la silanisation | 89 |
| 4.2.1.1 | modèle de la silanisation | 89 |
| 4.2.1.2 | aspect expérimental de la silanisation | 91 |
| 4.2.2 | fonctionnalisation de la monocouche | 92 |
| 4.3 | caractérisation structurale | 95 |
| 4.3.1 | les tensions de surface | 95 |
| 4.3.2 | ellipsométrie | 99 |
| 4.3.3 | étude de la surface par AFM | 101 |
| 4.3.4 | spectroscopie infrarouge | 102 |
| 4.3.4.1 | les monocouches non fonctionnalisées | 102 |
| 4.3.4.2 | les monocouches fonctionnalisées | 105 |
| 4.3.4.2.1 | l'oxydation | 105 |
| 4.3.4.2.2 | l'estérification | 107 |
| 4.3.5 | diffraction X | 110 |
| 4.4 | stabilité thermique des monocouches | 111 |
| 4.4.1 | les monocouches non fonctionnalisées | 112 |
| 4.4.2 | les monocouches fonctionnalisées | 114 |
| 4.5 | caractérisation électrique | 115 |
| 4.5.1 | de bons isolants en épaisseur | 116 |
| 4.5.1.1 | les monocouches non fonctionnalisées | 116 |
| 4.5.1.2 | les monocouches fonctionnalisées | 121 |
| 4.5.2 | l'effet rectificateur de courant : discussion théorique | 124 |

| | |
|--|-----|
| 4.5.3 mesures de capacités | 126 |
| 4.6 conclusion | 128 |
| 4.7 bibliographie | 129 |
| | |
| 5 Les monocouches σ - π - σ | 133 |
| 5.1 mécanisme de la diode à résistance différentielle négative | 133 |
| 5.2 les hétérostructures moléculaires dans la bibliographie | 136 |
| 5.3 synthèse | 137 |
| 5.3.1 voie en 5 étapes chimiques | 138 |
| 5.3.2 voie en 3 étapes chimiques | 139 |
| 5.4 caractérisations structurales | 140 |
| 5.4.1 tension de surface | 141 |
| 5.4.2 ellipsométrie | 144 |
| 5.4.3 étude de la surface par AFM | 145 |
| 5.4.4 spectroscopie IR | 146 |
| 5.4.4.1 voie en 5 étapes chimiques | 146 |
| 5.4.4.2 voie en 3 étapes chimiques | 150 |
| 5.5 caractérisations électriques | 152 |
| 5.6 conclusion | 157 |
| 5.7 bibliographie | 159 |
| | |
| en conclusion | 161 |
| | |
| <u>Annexe 1</u> : synthèse des molécules utilisées | 165 |
| | |
| <u>Annexe 2</u> : communications associées à ces travaux | 167 |

ACRONYMES UTILISES

| | |
|--------|--|
| AC | <i>Alternative Current</i> |
| ADN | Acide Désoxyribonucléique |
| AFM | <i>Atomic Force Microscopy</i> (microscope à force atomique) |
| ATR | <i>Attenuated Total Reflexion</i> |
| BC | Bande de Conduction |
| BV | Bande de Valence |
| DC | <i>Direct Current</i> |
| DCCI | dicyclohexylcarbodiimide |
| DI | Désionisé |
| DOS | <i>Density Of States</i> (densité d'états) |
| EDBM | 3-4 éthylène dioxybenzyl méthanol |
| EDTM | 3-4 éthylène dioxythiophène methanol |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared</i> |
| HETS | heptadecyl-1-enyl trichlorosilane ($\text{CH}=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{15}-\text{SiCl}_3$) |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (plus haute orbite moléculaire occupée) |
| IR | Infrarouge |
| LUMO | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (plus basse orbite moléculaire inoccupée) |
| MBA | 4-méthoxybenzylalcool |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| MOS | Métal Oxyde Semi-conducteur |
| MP | 4-méthoxyphénol |
| OETS | octadecyl-1-enyl trichlorosilane ($\text{CH}=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{SiCl}_3$) |
| OTS | octadecyltrichlorosilane ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{SiCl}_3$) |
| Q-3CNQ | héxadécylquinolinium tricyanoquinodimethanide |
| RDN | Résistance Différentielle Négative |
| RR | Ratio Rectificateur |
| STM | <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> (microscope à effet tunnel) |
| TETS | tetradecyl-1-enyl trichlorosilane ($\text{CH}=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SiCl}_3$) |
| TMBA | 3,4,5-triméthoxybenzylalcool |
| TMP | 3,4,5-triméthoxyphénol |
| UA | Unité Arbitraire |
| UV | Ultra-Violet |
| XPS | <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> |

INTRODUCTION

La croissance spectaculaire des circuits électroniques de traitement de l'information demeure aujourd'hui le moteur de la nouvelle économie. Il n'aura suffi que de quatre décennies pour que le premier circuit intégré que l'on appelle bientôt microprocesseur, fabriqué par *J. Kilby* et *R. Noyce* en 1959, n'envahisse nos vies quotidiennes. Nous le retrouvons aujourd'hui dans de nombreux biens de consommation grand public, allant de l'automobile à l'informatique en passant par la téléphonie et l'audiovisuel. L'intégration à tous ces produits n'a été rendue possible que grâce à une miniaturisation de plus en plus poussée de ces circuits intégrés, ainsi qu'à une production de masse qui a contribué à baisser les coûts de fabrication. En trente ans : de 1971 date du premier microprocesseur commercial à aujourd'hui, le nombre de transistors présents dans ce composant est passé de 2.300 à 42 millions, ce qui signifie que la dimension de ces transistors a été considérablement réduite, passant de $3,3\mu\text{m}$ à 130nm durant cette même période. Cependant, la projection de ces chiffres pour les prochaines décennies pose de nombreuses questions. Vers 2012, si l'on suit la même évolution, le transistor ne mesurera que 35nm . D'une part, à cette dimension, le fonctionnement classique du transistor mis en œuvre depuis sa création à l'aide de la technologie MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) est remis en question. En effet à cette échelle, les effets quantiques de la matière doivent être pris en compte. D'autre part, cette technologie à 35nm nécessitera des investissements gigantesques. D'où le défi actuel posé aux chercheurs afin de proposer une technologie capable de prendre la relève de cette technologie MOS. Le cahier des charges comprend une miniaturisation très avancée tout en demeurant fiable, mais également à moindre coût.

Vu les enjeux économiques, de nombreuses recherches sont menées proposant des solutions différentes, pour la réalisation de composants et de nouvelles architectures de circuit. De toutes les voies exploitées, la plus révolutionnaire demeure l'électronique moléculaire. Ce domaine de recherche récent (la première expérience date de 1995) envisage d'utiliser une ou quelques molécules (une centaine par exemple) afin de réaliser des composants. Les matériaux utilisés ici sont radicalement différents de ceux utilisés jusqu'à présent. Actuellement, l'électronique repose sur l'utilisation de minéraux et de métaux. L'électronique moléculaire aidée par le développement important de la chimie organique se propose d'utiliser des matériaux organiques, c'est à dire composés de carbone : les molécules. Ces matériaux répondent aux exigences du cahier des charges : ils sont peu coûteux et ils possèdent naturellement des dimensions nanométriques.

Notre travail s'inscrit dans ce domaine. Notre approche repose sur l'utilisation de l'auto-assemblage, c'est à dire de la formation spontanée d'un film d'épaisseur moléculaire (ou monocouche) de l'ordre du nanomètre, constitué de molécules orientées à peu près perpendiculaires au substrat. Connaissant leur orientation, nous pouvons ainsi accéder aux propriétés électroniques de la molécule elle-même. Cette monocouche est chimiquement greffée sur un substrat de silicium,

substrat utilisé traditionnellement en micro-électronique. Nous pouvons ainsi créer des composants et circuits hybrides (semi-conducteur/organique), qui peuvent servir d'éventuelle transition vers des composants entièrement organiques. L'avantage de cette technique d'auto-assemblage repose sur la réalisation de structure nanométrique sans équipements lourds (salle blanche). L'objectif est de fabriquer à l'aide de réactions chimiques, des composants électroniques présentant des caractéristiques semblables à celles réalisées aujourd'hui à l'aide de semi-conducteurs, ce qui réduirait considérablement les coûts de fabrication. Dans ce travail, nous proposons la réalisation et l'étude de deux composants simples : une diode rectificatrice de courant et une diode à effet tunnel résonant.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présenterons brièvement l'électronique moléculaire à partir d'une étude bibliographique. Après avoir détaillé plus longuement les enjeux et les problèmes économiques liés à la miniaturisation, nous décrirons les différentes approches de ce domaine de recherche. Nous étudierons ensuite les principales avancées au travers des expériences les plus importantes réalisées dans ce domaine. Nous présenterons ainsi les différentes mesures sur des fils moléculaires : il s'agit de molécules capables de transporter un courant. Nous montrerons également que certaines molécules se comportent comme des diodes. Nous étudierons les diodes de redressement : ces molécules laissent passer le courant dans un sens mais pas dans l'autre, ainsi que la diode tunnel résonante (ou à résistance différentielle négative), qui présente un pic de courant sur la caractéristique courant-tension. Le dernier composant répertorié est l'interrupteur moléculaire. Après avoir passé en revue ces composants moléculaires, nous présenterons rapidement les deux familles de films moléculaires auto-organisés : les films de *Langmuir-Blodgett* et les monocouches auto-assemblées que nous utiliserons dans le reste de ce travail. Enfin, nous terminerons par une présentation des défis posés à ce nouvel axe de recherche qu'est l'électronique moléculaire.

Le chapitre suivant détaillera l'ensemble des techniques utilisées afin de caractériser nos monocouches réalisées par auto-assemblage. La première technique concerne la détermination des énergies libres de surface, à partir des mesures d'angle de contact. La mesure de l'épaisseur des films est faite par ellipsométrie. Cette mesure demeure importante pour savoir si les molécules se sont bien déposées sur la surface. La spectroscopie infrarouge nous donne la composition chimique des monocouches. La microscopie à sonde locale (AFM) quant à elle, nous donne la topographie de l'échantillon à l'échelle du nanomètre. La diffraction de rayons X nous permet de connaître l'organisation moléculaire des monocouches. Nous terminerons par la description des méthodes utilisées pour mesurer les propriétés électriques de nos monocouches : mesure des caractéristiques courant-tension et capacité-tension.

La première structure étudiée est présentée aux chapitres 3 et 4. La structure est dite σ - π , en référence aux liaisons constituant chaque partie de la monocouche. La partie du bas est constituée de liaisons covalentes σ (chaînes aliphatiques), et la partie supérieure est formée de cycles aromatiques (liaisons π). Tout d'abord, au chapitre 3 nous étudierons une première voie de synthèse

de ces structures, en venant réaliser la structure σ - π en une seule étape chimique. Nous utiliserons pour cela 2 molécules présentant déjà la structure σ - π . Les monocouches seront analysées avec les différents outils présentés au chapitre 2, puis caractérisées électriquement.

Ensuite au chapitre 4, nous réaliserons la structure σ - π par modifications chimiques de la surface. Pour la partie σ , nous utiliserons 3 molécules différentes présentant un nombre de liaisons différent. La partie supérieure est constituée de cycles aromatiques (liaisons π). Nous utiliserons 6 cycles aromatiques différents. Ces structures seront réalisées par modification chimique de la surface à l'aide de trois étapes chimiques séquentielles. Nous validerons cette synthèse à l'aide des outils présentés précédemment, puis nous regarderons les propriétés électriques de ces structures. Nous démontrerons que ces structures se comportent comme des diodes de redressement.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous proposerons de synthétiser une structure moléculaire σ - π - σ , avec pour objectif de réaliser une diode moléculaire à effet tunnel résonant. Comme précédemment, le σ fait référence à une chaîne alkyle constituée de liaison simple et le π à un cycle aromatique. Nous tenterons de réaliser cette structure selon deux méthodes, mettant en jeu 3 ou 5 étapes chimiques. Une fois encore, ces structures seront caractérisées à l'aide des mêmes outils d'analyse. Nous démontrerons comment aboutir à une telle structure avec le comportement électrique attendu pour ce type de composant. Toutefois, seule une des structures sur les 6 réalisées donnera un résultat satisfaisant. Nous essaierons d'analyser les limites et perspectives de ces deux méthodes de synthèse.

1 L'avenir de l'électronique passe-t-il par la molécule ?

Dans ce chapitre, nous présenterons les enjeux et les problèmes économiques liés à la miniaturisation des composants électroniques. En effet depuis environ un demi-siècle, la taille des composants a chuté de façon exponentielle. Cependant cette réduction de taille se heurtera d'ici environ une décennie à des problèmes plus fondamentaux. Face à ces difficultés, une approche possible consiste à proposer l'utilisation de molécules comme composant électronique de base. Ce domaine de recherche très porteur, l'électronique moléculaire, est relativement récent (environ quelques décennies). Après avoir décrit ce domaine de recherche, nous détaillerons les principales avancées réalisées en électronique moléculaire : les expériences les plus riches d'enseignement seront présentées. Nous verrons ainsi différents composants moléculaires de base, équivalents de ce que l'on rencontre en électronique : les fils moléculaires, les diodes moléculaires et les interrupteurs moléculaires. De ces expériences nous montrerons qu'il est possible, à partir de la structure de la molécule (type de liaison par exemple), d'avoir une indication sur ces propriétés électroniques. Puis, nous présenterons les films monomoléculaires auto-assemblés, utilisés lors de notre étude, qui permettent de déposer les molécules à étudier sur une surface dans une conformation bien définie. Pour terminer, nous présenterons les différents challenges posés aux chercheurs dans ce domaine. Ces différentes questions orienteront les voies de recherche qu'empruntera l'électronique moléculaire dans les années à venir.

1.1 contexte

Depuis plusieurs années, le développement impressionnant des systèmes de traitement de l'information (comme par exemple le téléphone cellulaire, l'internet et l'ordinateur) repose sur la miniaturisation de plus en plus importante des composants. Le composant de base de l'électronique, à savoir le transistor, permet de contrôler le courant entre deux bornes (le drain et la source) en appliquant une tension à la troisième borne (la grille). Il a été inventé en 1947 par trois chercheurs américains du laboratoire de Bell (*J. Bardeen, W. Brattain, W. Shockley*), qui furent récompensés par le prix Nobel de physique de 1956. Cette invention fut rendue possible grâce à la compréhension des phénomènes quantiques dans les semi-conducteurs. Cependant, « la plus belle invention du 20^{ème} siècle » comme le nomment certains, et plus généralement les circuits à hautes intégrations, suivent une évolution sans surprise. Une génération chasse l'autre mais le principe au cours des années est resté inchangé. Les premiers circuits intégrés regroupant un grand nombre de composants comme le transistor apparurent vers 1959, grâce aux travaux simultanés de *J. Kilby* de *Texas Instrument* (récompensé par le prix Nobel de Physique en 2000) et de *R. Noyce* de *Fairchild Electronic* (qu'il quittera pour fonder *Intel* en 1969 avec *G. Moore*). C'est cette entreprise *Intel*, qui deviendra la référence mondiale pour la fabrication des circuits intégrés que l'on nommera bientôt microprocesseurs. Si l'on suit l'évolution de l'intégration des microprocesseurs fabriqués depuis

1971 par *Intel* à nos jours, ceci en suivant le nombre de transistors contenus dans une seule puce (le microprocesseur) (voir figure 1.1), on constate qu'en 30 ans le nombre de transistors a été multiplié par 10 000 environ !

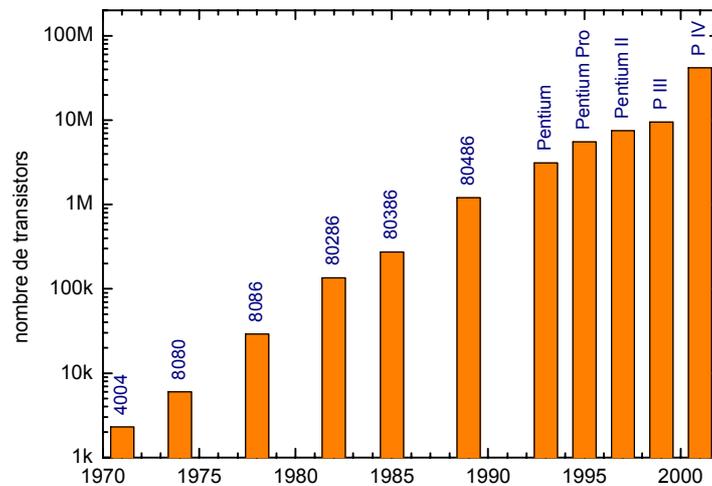


figure 1.1 : Loi de *Moore* : évolution du nombre de transistors contenus dans les microprocesseurs sortis des usines *Intel* depuis 1971 à nos jours, avec le nom commercial du microprocesseur (source *Intel* www.intel.com).

Cette croissance exponentielle connue sous le nom de loi de *Moore*, fut rendue possible grâce à la réduction également exponentielle de la dimension des longueurs de grille des transistors (voir figure 1.2).

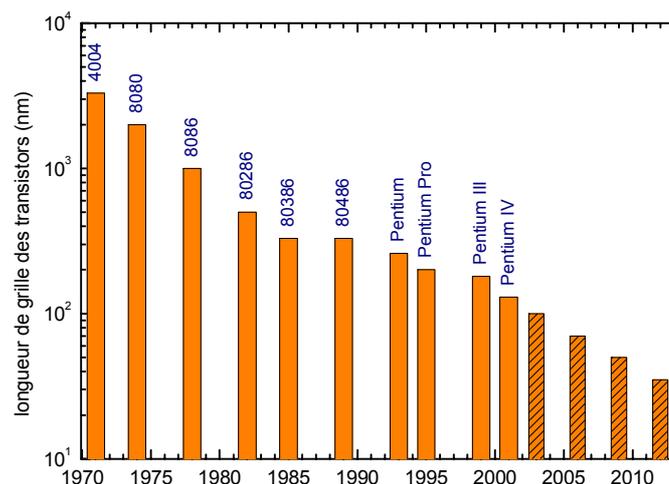


figure 1.2 : Evolution de la longueur de grille des transistors contenus dans les microprocesseurs sortis des usines d'*Intel* depuis 1971 à nos jours, avec le nom commercial du microprocesseur (source *Intel* www.intel.com), et projection de la longueur de grille jusque 2012, selon le *International Technology Roadmap for Semiconductors* (<http://public.itrs.net/>).

Cependant, cette loi de *Moore* est accompagnée de la loi dite de *Rock* (ou seconde loi de *Moore*), selon laquelle le coût des immobilisations nécessaires à la fabrication des microprocesseurs double tous les quatre ans. Cette augmentation également exponentielle des coûts de fabrication imposera d'ici 15 à 20 ans, selon les spécialistes, des coûts supérieurs aux revenus d'exploitation si l'on continue à utiliser la même technologie. De plus, cette échéance correspond à des fabrications de transistors de quelques dizaines de nanomètres. Or à cette dimension, les comportements quantiques de la matière sont à prendre en considération. En effet, les principes physiques utilisés jusque là ne seront plus applicables. Nous aurons l'apparition de phénomènes quantiques.

La poursuite de cette miniaturisation, dans le but d'atteindre des puissances et des vitesses nécessaires pour réaliser des programmes dotés de capacités intellectuelles et cognitives comparables à celles du cerveau humain, pose un réel défi aux chercheurs. Plusieurs voies sont étudiées pour diminuer la taille des composants à bas prix :

- les composants à un électron (*SED* pour *Single Electron Device*)¹
- l'électronique à spin²
- le calcul quantique³
- l'étude sur les molécules individuelles : l'électronique moléculaire, qui comprend également le calcul par ADN⁴

C'est cette dernière voie, l'électronique moléculaire, qui nous intéressera ici. En effet, le moyen le plus naturel d'atteindre des dimensions nanométriques est d'utiliser des entités possédant cette dimension : les molécules. Les transistors de longueur de grilles de 35nm prévus pour 2015 auront la dimension d'une grosse molécule. Ceci est à associer aux progrès considérables des chimistes organiciens qui réalisent déjà des molécules de plus en plus complexes et de plus en plus volumineuses : parfois plusieurs centaines de nanomètres (chimie supramoléculaire⁵). Une simple molécule pourrait donc jouer le rôle d'un transistor, d'une diode ou d'un fil conducteur. L'électronique moléculaire remet donc en question les matériaux utilisés jusqu'ici en électronique, ainsi que le fonctionnement des composants.

L'utilisation de matériaux organiques (composés à base de carbones comme les polymères) pour l'électronique peut sembler surprenante. En effet, traditionnellement les matériaux destinés à l'électronique sont les métaux et les semi-conducteurs, c'est à dire uniquement des minéraux. Par contre, les polymères ne sont pas connus pour leurs propriétés conductrices de courant. Au contraire, l'industrie utilise plutôt les polymères comme isolants. Pourtant en 1974, des chercheurs japonais et américains découvrent un polymère dont la conductivité était très élevée pour un plastique. Il s'agissait du premier polymère conducteur (le polyacétylène) qui valut le prix Nobel de Chimie en 2000 pour *J. Heeger*, *A.G. Mac Diarmid* et *H. Shirakawa*. Il faut attendre 25 ans après cette découverte, pour qu'un produit grand public intègre ces nouveaux matériaux. C'est *Pioneer* qui commercialise depuis 1999 des écrans pour autoradio à base de polymères conducteurs déposés en couche. Ils émettent leur propre lumière lorsqu'ils sont parcourus par un courant, contrairement aux cristaux liquides utilisés habituellement, qui doivent être éclairés par une source indépendante.

Ceci réduit la consommation électrique pour un coût moindre car les matériaux organiques demeurent peu coûteux. Ces produits seront certainement suivis d'ici quelques années par des afficheurs flexibles en polymères (destinés à la téléphonie, console, ordinateur, télévision...), domaine où la concurrence est importante vu la taille gigantesque du marché. D'autres applications ont également vu le jour, notamment chez *Philips* qui réalise des petits circuits imprimés à base de polymères conducteurs pour les cartes de paiement, les marqueurs.

L'électronique moléculaire utilise quant à elle les matériaux organiques mais à l'échelle de la molécule. Le système étudié est soit composé d'assemblées supramoléculaires (monocouche), de molécules « géantes » (protéine, ADN, nanotube) ou de molécules individuelles. L'objectif est de produire des composants mais à moindre coût en s'alliant aux techniques de la micro-électronique. Tout ceci donnera lieu à une électronique hybride organique et minérale, plus facilement réalisable. Des molécules identiques peuvent être synthétisées par million, ceci en général assez facilement et à un moindre coût grâce au progrès de la chimie organique. Cette discipline récente qu'est l'électronique moléculaire (le premier article proposant d'utiliser une molécule comme diode date de 1974⁶, mais la première expérience date de 1995¹⁹) pose des challenges scientifiques très intéressants pour les chercheurs, que ce soit d'un point de vue théorique ou expérimental. De plus, elle se situe au carrefour de plusieurs domaines : la chimie, la physique, l'électronique ainsi que la biologie.

1.2 un domaine de recherche encore jeune

Avec les solides, il est relativement difficile et coûteux de réaliser des millions de structures nanométriques identiques. Par contre, il est peu onéreux de réaliser à l'identique des milliards de molécules grâce aux progrès de la chimie organique. De plus, les possibilités de la chimie offrent un choix beaucoup plus large de structures que celles réalisées par exemple dans le silicium. Il est possible désormais grâce aux développements de nouvelles techniques (microscopie à sonde locale par exemple, voir paragraphe 2.4) de tester des molécules individuellement. Parfois, elles conduisent aux mêmes propriétés qu'un composant traditionnel. Ces études expérimentales peuvent également être complétées ou précédées par des calculs théoriques, qui permettent de mieux comprendre ces nouveaux systèmes.

C'est d'ailleurs sur la base de calculs, que l'article fondateur d'*Aviram* et *Ratner*⁶ de 1974 propose une idée originale : utiliser une simple molécule comme diode redresseur de courant. En effet, en travaillant avec des molécules composées d'un donneur et d'un accepteur d'électrons séparés par un ligand, le courant ne passe que de l'accepteur vers le donneur. Cet article s'appuyant sur les calculs des auteurs propose une molécule présentant cette propriété. Cette molécule n'a jamais été synthétisée jusqu'à présent. Il faut attendre 1990 pour qu'une molécule similaire possédant cette

structure accepteur-donneur soit synthétisée. Elle sera réalisée par *Ashwell et al.*⁷ qui trouveront bien un effet redresseur sur un film de *Langmuir-Blodgett* constitué de cette molécule.

Le problème majeur des expériences en électronique moléculaire, est de pouvoir accéder aux propriétés d'une molécule individuellement. Pour y parvenir, il faut tout d'abord manipuler ou construire la structure puis réaliser la mesure en prenant les contacts électriques.

La réalisation de la structure à étudier est accomplie en manipulant les molécules ou les atomes un à un⁸. Ceci est rendu possible grâce au développement de la microscopie à sonde locale (voir paragraphe 2.4). Mais cette méthode est longue, peu commode et onéreuse. La seconde méthode plus simple de mise en œuvre repose sur les interactions chimiques des molécules. Celles-ci vont effectivement se placer spontanément dans une configuration particulière : c'est l'auto-assemblage (voir paragraphe 1.6). Un système est dit auto-assemblé s'il « *correspond à un système capable de générer spontanément à partir de ses composants, et dans des conditions données, une architecture supramoléculaire bien définie*⁵ ». C'est cette technique que nous utiliserons dans ces travaux afin de réaliser des films composés d'une épaisseur moléculaire : les monocouches auto-assemblées.

Ensuite, la mesure électrique sur la structure peut être réalisée par STM¹⁹, par *conducting AFM*⁹, par jonction cassée¹⁰, par jonction coplanaire¹¹, par nanopores³⁰ ou par contact métal-film-métal⁷. C'est cette dernière méthode que nous utiliserons.

Depuis environ 6 ans de recherche expérimentale dans ce domaine, de nombreuses molécules ont été étudiées^{12,13}. Nous présenterons par la suite différents composants moléculaires. Nous verrons tout d'abord un composant particulier riche en enseignement : le fil moléculaire. Ensuite, nous détaillerons quelques autres composants électroniques : diode et interrupteur. Puis, nous terminerons par une introduction sur les systèmes auto-assemblés qui seront l'objet de notre étude.

1.3 les fils moléculaires

Il faut attendre le début des années 90 pour que les chercheurs commencent à calculer la conductivité d'une molécule unique, ceci afin de savoir si une molécule peut conduire un courant électrique important. Si la réponse est positive, ces molécules pourraient jouer le rôle de fil de connexion pour d'éventuels systèmes en électronique moléculaire. La réponse à cette question est loin d'être évidente. Beaucoup de matériaux conducteurs deviennent résistifs sur de petites structures. Vers le milieu des années 1990 apparaissent de nombreux articles sur le sujet, théoriques mais également expérimentaux. Les travaux théoriques^{14,15,16,17,18} montrent déjà que le courant dépend fortement de la composition chimique de la molécule étudiée. Une classification de ces molécules en fonction de leur conductivité apparaît. La présence de doubles liaisons (mise en commun de deux électrons entre deux noyaux ou liaison dite π) favorise une conduction élevée. Cette propriété était déjà connue depuis l'étude des propriétés électriques des polymères conducteurs.

Expérimentalement, la primeur revient à *C. Joachim* et *J.K. Gimzewski* de mesurer le courant au travers d'une molécule, ceci à l'aide d'une pointe de STM¹⁹. La molécule étudiée est un fullerène (ou C60 voir figure 1.3) composé exclusivement d'atomes de carbone et qui possède la particularité de former une sphère. Pour mesurer le courant, la molécule est placée sur une surface d'or et l'on vient positionner une pointe STM au-dessus afin d'appliquer la tension et de mesurer le courant qui traverse cette molécule (la courbe courant-tension est présentée à la figure 1.3).

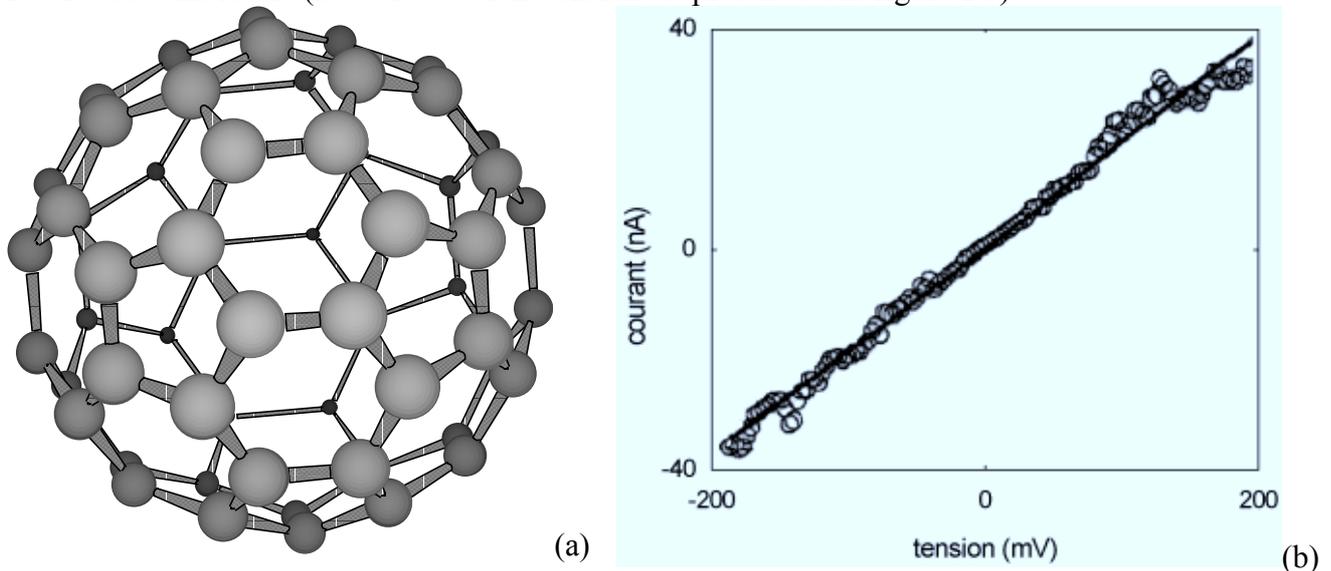


figure 1.3: (a) une molécule de fullerène composée de 60 atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons π . (b) la caractéristique $I(V)$ mesurée sur cette molécule à l'aide d'une pointe de STM (selon [19]).

Le courant dans cette expérience est proportionnel à la tension. Le régime est dit ohmique. La résistance mesurée dans cette expérience est d'environ $5M\Omega$. Vu les dimensions mises en jeu, cette valeur du courant est tout à fait conséquente. Elle correspond à une conductivité de la molécule de l'ordre de $4 S.cm^{-1}$. Cependant, ces valeurs dépendent de la méthode de mesure. En effet, la résistance varie fortement selon la distance entre la pointe du STM et la surface.

Vers 1996, l'équipe de *M.A. Reed*²⁰ parvient à mesurer le courant sur quelques molécules (inférieure à 100) en les positionnant entre deux contacts d'or espacés de quelques nanomètres (ce qui correspond environ à la longueur de la molécule étudiée) (figure 1.4). Ces contacts sont réalisés par la technique des jonctions cassées. Elles permettent de caractériser des molécules de différentes longueurs²¹. Entre ces deux contacts, une molécule de benzène 1,4-dithiol ($HS-C_6H_4-SH$ dessinée au tableau 1.1) est greffée par l'intermédiaire de liaisons chimiques par auto-assemblage. En effet, les groupements thiols (SH) viennent réagir avec l'or pour former une liaison covalente avec le métal. Sur la figure 1.4b, le courant mesuré sur ce système est présenté. Ici, le courant est proportionnel à la tension appliquée pour les plus grandes tensions (supérieures à 1V). Entre $-1V$ et $1V$, il existe un palier où le courant est nul. Dans l'hypothèse du régime ohmique, la résistance est d'environ $20M\Omega$, soit une conductivité d'environ $8 S.cm^{-1}$.

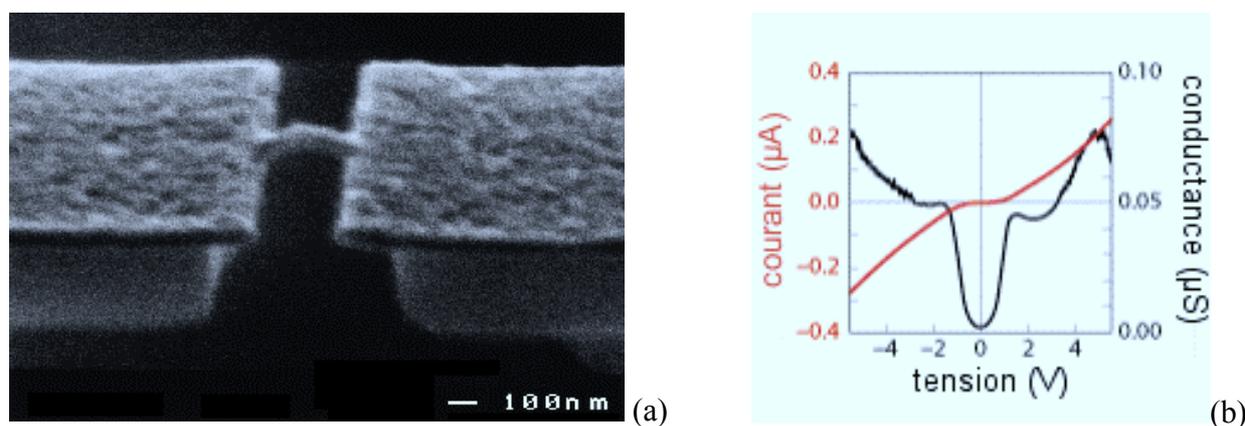


figure 1.4 : (a) image MEB d'une jonction cassée en or très faiblement espacée (pas apparent sur l'image) qui peut accueillir les molécules. (b) caractéristiques électriques (courant et conductance) d'une molécule (benzène 1,4-dithiol) placée entre ces contacts (référence [20]).

Ces expériences montrent qu'une molécule peut effectivement conduire le courant, ceci sans dissipation d'énergie qui pourrait dégrader voire détruire la molécule. Ici pour 5V, les molécules sont parcourues par un courant de $0,2\mu\text{A}$ environ, soit chaque seconde 10^{12} électrons traversent les molécules sans les dégrader.

Une autre démonstration de la conductivité de molécule vient de *L.A. Bumm*²² qui démontre, en 1996, la conductivité de molécule de 4,4'-di(phénylène-éthynylène)-benzothioacetate (voir la structure sur la figure 1.5a) en la comparant à la conductivité du dodecanethiol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{SH}$), ceci à l'aide d'un STM. Pour cela, cette équipe dépose sur une surface d'or une monocouche auto-assemblée de la seconde molécule (voir paragraphe 1.6), et dans les trous de ce film, ils intercalent la première molécule. L'étude par STM montre que le courant est plus important lorsqu'on se trouve au-dessus de la première molécule. Ainsi est démontré expérimentalement et de façon relative la conduction de certaines molécules. Cette expérience montre qu'une molécule π est plus conductrice que la molécule σ .

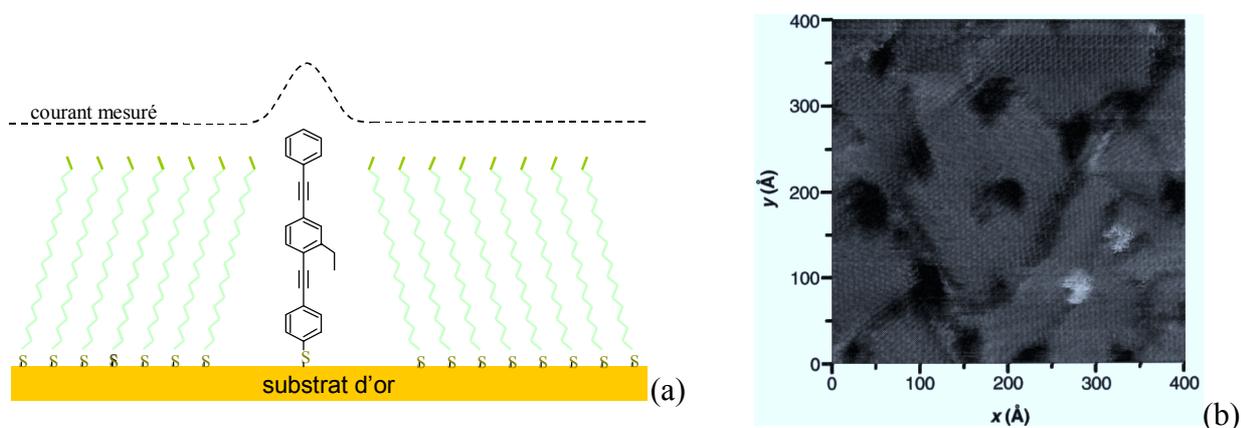


figure 1.5 : Expérience de *Bumm et al.*²² (a) La molécule conductrice est intercalée dans une monocouche de dodecanethiol. (b) Le courant mesuré par STM est plus important pour la molécule intercalée que pour les dodecanethiols. Cette étude montre la différence de conductivité entre ces deux molécules.

La présentation des fils moléculaires serait incomplète sans une famille de molécules très étudiée et qui offre des propriétés électriques intéressantes : les nanotubes. Ces molécules sont de la même famille que les fullerènes décrits précédemment. Comme eux, ils sont composés uniquement d'atomes de carbone, formant de long cylindre, de quelques nanomètres de diamètre.

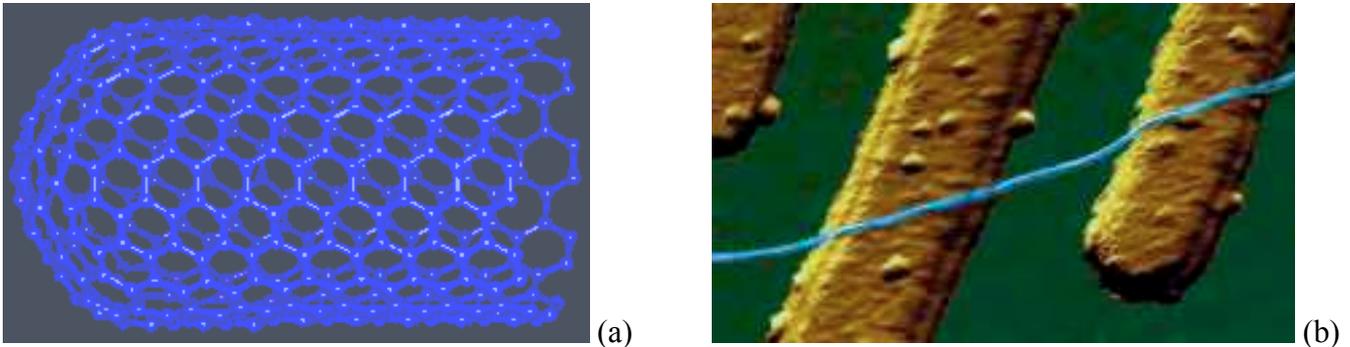


figure 1.6 : en (a), une molécule de nanotube constituée d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons π , en (b) photographie de l'expérience de *Tans et al.* permettant de mesurer le courant en plaçant ce nanotube sur deux électrodes métalliques (images tirées de *Delft University of Technology* <http://vortex.tn.tudelft.nl> site de *C. Dekker*)

Le courant mesuré sur ce système n'est pas toujours linéaire, selon la nature métallique ou semi-conductrice du nanotube. Sur les électrodes présentées à la figure 1.6, les contacts sont pris à une distance de 140nm sur le nanotube. Sur cette distance, la résistance mesurée est d'environ $5M\Omega$, (valeur du même ordre de grandeur que les molécules présentées précédemment) mais ici la distance de conduction est beaucoup plus grande ce qui donne une conductivité de l'ordre de $90S.cm^{-1}$. On démontre ainsi la grande conductivité des nanotubes de carbones, qui ont de surcroît des propriétés physiques très intéressantes (blocage de *Coulomb*)^{23,24}.

Une présentation non exhaustive des mesures réalisées sur des molécules est donnée dans le tableau 1.1, qui résume les expériences précédentes.

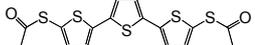
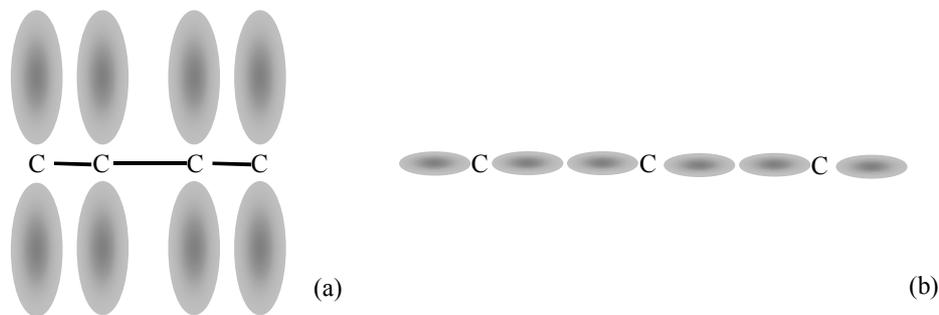
| | molécules conductrices | | | | molécule isolante |
|--|-------------------------------------|---|--|---|--|
| | fullerène (figure 1.3) | 1,4 dithiol benzène  | nanotube de carbone (figure 1.6) | 2.5''-bis(acetylthio)- 5.2'5'.2''-terthienyl  | octadécyltrichloro silane CH ₃ (CH ₂) ₁₇ SiCl ₃ |
| tension appliquée(V) | 0,2 | 5 | 0,005 | 0,1 | 1 |
| courant mesuré (A) | 4.10 ⁻⁸ | 2.10 ⁻⁷ | 1.10 ⁻⁹ | 10 ⁻⁸ à 10 ⁻⁹ | ~10 ⁻²³ |
| résistance (MΩ) | 5 | 20 | 5 | 10 à 100 | ~10 ¹⁷ |
| longueur de la molécule (nm) | ~0,7 | ~0,74 | 140 | ~1,9 | 2,5 |
| section de la molécule (nm ²) | ~3,8 | ~0,05 | ~3,1 | ~0,05 | ~0,05 |
| conductivité (S.cm ⁻¹) | ~4 | ~8 | ~90 | ~3,8 à 38 | ~10 ⁻¹⁵ |
| référence | <i>Joachim et al.</i> ¹⁹ | <i>Reed et al.</i> ²⁰ | <i>Tans et al.</i> ²⁴ | <i>Kergueris et al.</i> ²⁵ | <i>Vuillaume et al.</i> ²⁶ |

tableau 1.1: Quelques caractéristiques électriques mesurées sur des molécules. Les conductivités sont obtenues en faisant l'hypothèse du régime ohmique. Les résultats sur l'octadécyltrichlorosilane ont été obtenus sur une monocouche auto-assemblée (voir chapitre 4). Le résultat présenté ici a été extrapolé à une molécule unique en considérant que chaque molécule occupe une aire de 20 Å², et les électrodes représentent une aire de 10⁻⁴cm².

Toutes les molécules recensées dans le tableau 1.1 donnent des conductivités relativement élevées pour un matériau organique et pour des dimensions aussi faibles, sauf la dernière (l'octadécyltrichlorosilane). Les premières molécules ont comme point commun d'être constituées de cycles aromatiques formés par des liaisons π . Par contre, comme dans l'expérience de *Bumm et al.*, la molécule peu conductrice est uniquement constituée de liaisons simples (de type σ) entre atomes. En effet, les orbitales π sont favorables au déplacement électronique, ce qui n'est pas le cas des orbitales σ .



figures 1.7. (a) cycle aromatique benzénique (C₆H₆) vu de profil, avec les structures orbitales propres aux liaisons π (b) structures orbitales σ sur une chaîne alkyle (...CH₂-CH₂-CH₂-...).

Les figures 1.7 nous montrent les structures orbitales des deux types de liaison. Les ellipses symbolisent la région de l'espace où l'électron est présent (probabilité de présence). Dans le schéma de gauche, les orbitales π sont perpendiculaires au plan de la molécule. Dans cette conformation, les orbitales π voisines ont un recouvrement non nul (on parle de délocalisation électronique), et forment le long de la molécule une zone où l'électron est libre de se déplacer. Cette zone se situe de part et d'autre de l'axe, c'est là que la densité électronique de ces liaisons est maximale. Cela explique que ce type de liaisons favorise la conductivité au sein de ces molécules : en général, les molécules constituées de nombreuses doubles liaisons sont de meilleurs conducteurs. Ceci est également valable pour les liaisons triples. De plus, ces dernières (double et triple liaisons) peuvent limiter la rotation de la molécule (par rapport à une simple liaison) sur sa longueur laissant ainsi toutes les orbitales à peu près parallèles entre elles, dans le cas où la molécule posséderait plusieurs cycles sur sa longueur. Ce genre de molécule a été utilisé plus haut dans l'expérience de *Bumm et al.*, et également étudié par *C. Zhou* de l'équipe de *Reed*²⁷.

Par contre, pour les liaisons simples σ (figures 1.7b), les orbitales sont situées entre les atomes participant à la liaison. Les intégrales de recouvrements des différentes orbitales d'un même atome pointant vers deux voisins différents, sont faibles (inférieures à quelques dizaines d'électronvolt). Par contre les intégrales de recouvrement des orbitales de deux atomes voisins pointant l'un vers l'autre est plus importantes de l'ordre de l'électronvolt. De plus pour ces liaisons la probabilité de présence de l'électron hors de la zone axiale est très faible. Ainsi les chaînes aliphatiques (constituées de méthylène CH₂) sont de bons isolants, car elles sont composées uniquement de liaisons σ. Le fait d'introduire deux méthylènes consécutifs dans une molécule casse la conductivité au travers de cette molécule en formant une barrière. Le courant est divisé par plusieurs décades dans le fil (voir paragraphe 1.4).

1.4 les diodes moléculaires

En électronique moléculaire, deux types de diodes ont été démontrés jusqu'à présent : la diode de redressement et la diode à résistance différentielle négative.

1.4.1 les diodes de redressement

La diode de redressement ne laisse passer le courant que dans un sens. Cette fonction était remplie au début de l'électronique par les tubes à vide, puis par les semi-conducteurs à jonction *pn*. Le premier article⁶, fondateur de l'électronique moléculaire, proposait en 1974 des molécules présentant cette propriété. Dans cet article, *Aviram et Ratner* décrivent des molécules possédant un effet redresseur, ainsi que le mécanisme mis en jeu. La molécule est composée d'un groupement accepteur d'électrons (A), et d'un groupement donneur (D) reliés entre eux par une ou plusieurs liaisons σ . D'où la dénomination pour cette famille de molécule : A- σ -D.

L'effet redresseur sur cette molécule s'explique selon les auteurs, par la facilité dont disposent les électrons afin de passer de l'accepteur au donneur plutôt que l'inverse (voir figure 1.8).

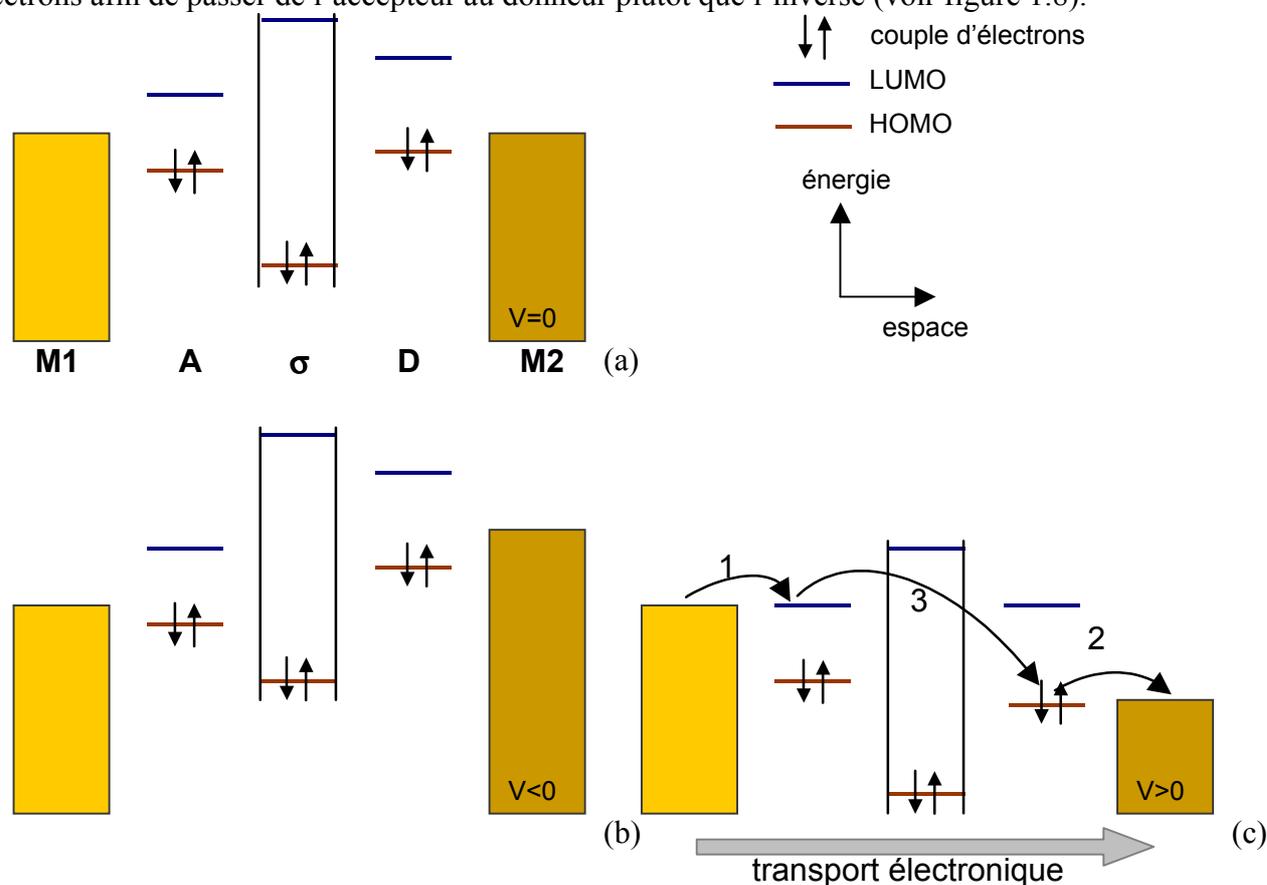


figure 1.8 : Principe de fonctionnement d'une diode du type A- σ -D selon *Aviram et Ratner*. M1 et M2 sont les deux métaux faisant le contact avec la molécule. Les trois parties de la molécule sont représentées par A (l'accepteur), D (le donneur) et σ (le pont isolant). Chacune est caractérisée par sa HOMO (orbite moléculaire occupée la plus énergétique) et sa LUMO (orbite moléculaire inoccupée la moins énergétique). En (a) bandes d'énergie au repos (tension nulle), en (b) le métal M2 est soumis à une tension négative, le courant est faible. En (c) le métal M2 est soumis à une tension positive, le courant est plus important.

La structure électronique au repos de ce trio est présentée à la figure 1.8a. Si le métal M2 est soumis à une tension positive, à partir d'une certaine tension, la LUMO de l'accepteur possédera la même énergie que le métal M1 (résonance). Cette LUMO reçoit donc un électron (étape 1 de la figure 1.8c) du métal M1. De même, pour la HOMO du donneur et le métal M2 qui seront à la même énergie, le donneur libérera un électron au métal M2 (étape 2). Ensuite, un électron passe par effet tunnel au travers de l'isolant σ (de A vers D) pour permettre à la molécule de se retrouver dans son état fondamental. Dans le cas d'une tension négative appliquée à M2 (figure 1.8b), l'électron franchira difficilement les barrières. Ce mécanisme explique pourquoi le courant passe plus facilement de M1 à M2 plutôt que l'inverse au sein de la molécule, et forme ainsi une diode de redressement.

Il faut attendre 15 ans environ après ce travail pour que l'on synthétise une molécule vérifiant expérimentalement cet effet redresseur, après de nombreuses tentatives infructueuses. La molécule synthétisée, la hexadécylquinolinium tricyanoquinodimethanide, ou plus simplement $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ est présentée à la figure 1.9. Sur cette molécule apparaît le groupement donneur : le quinolinium (symbolisé par Q) et l'accepteur tricyanoquinodimethanide (ou 3CNQ). Ils sont séparés par une liaison π , le tout formant un moment dipolaire permanent. Rigoureusement, comme nous l'avons vu, elle ne devrait pas avoir de double liaison (π) mais une liaison simple (σ) pour faire partie des molécules présentant une rectification selon *Aviram et Ratner*.

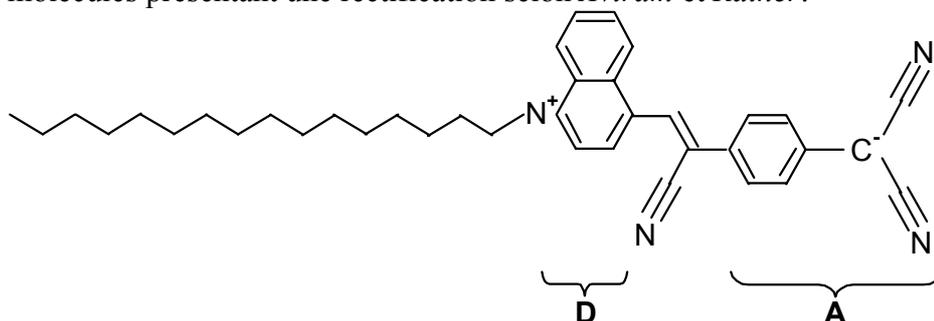


figure 1.9 : la molécule A- π -D d'héxadécylquinolinium tricyanoquinodimethanide ou $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$, dans son état fondamental (zwitteron).

Les premiers à synthétiser cette molécule, *Ashwell et al.*⁷ en 1990, trouvent effectivement un courant plus important lorsqu'on applique une tension positive plutôt que négative. On définit le ratio rectificateur ($RR = I(+V)/I(-V)$) comme étant le courant mesuré pour une tension positive (+V) divisé par le courant à cette même tension mais négative (-V). Ces auteurs mesurent un rapport $RR=3$ pour une tension de 0,6V sur une structure magnésium/ $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ /platine. Les molécules sont déposées en film par la technique de *Langmuir-Blodgett* entre deux contacts métalliques de platine et magnésium. Cependant, le courant est bruité et les contacts molécule-métal sont mauvais (à cause de la formation d'ions Mg^{2+}) ce qui pourrait causer cet effet redresseur.

Trois ans plus tard, pour pallier ce problème, la même équipe intercalera entre la molécule et les contacts métalliques une autre molécule l'acide ω -tricosénoïque (ou 22TA) qui vient améliorer les

contacts²⁸ et empêche les associations chimiques. La structure étudiée argent/22TA/3 monocouches de C₁₆H₃₃Q-3CNQ/22TA/magnésium laissera paraître un effet redresseur, avec un ratio RR=3 à une tension de 0,8V. Ils montreront également en 1995²⁹, que si l'on ôte les films de C₁₆H₃₃Q-3CNQ, l'effet redresseur disparaît. Ceci semble prouver que ces molécules se comportent bien comme des diodes. Cependant, on reproche à ces travaux d'étudier un système asymétrique (les contacts électriques ne sont pas constitués du même métal) ce qui pourrait être la cause de cet effet redresseur du à la différence des travaux de sortie.

Une expérience de *Reed* illustre l'effet des différences de travaux de sortie. La molécule à étudier (naphthalene-2-thiol) est greffée sur une surface d'or grâce à un groupement thiol, sur laquelle ils déposent une couche de titane et d'or pour réaliser des contacts électriques. La molécule étudiée n'a rien à voir avec celle décrite par *Aviram et Ratner* (voir figure 1.10a). Ils obtiennent pourtant un effet redresseur extrêmement élevé (voir figure 1.10b)³⁰.

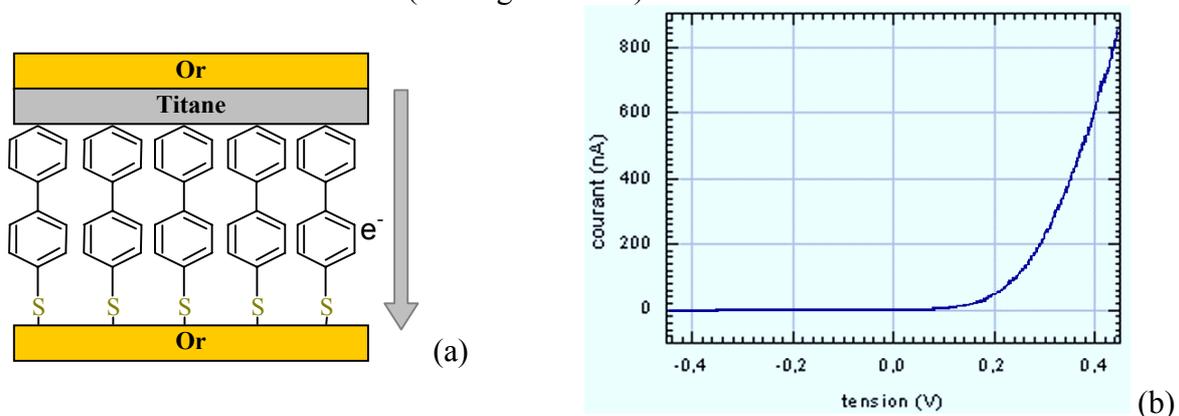


figure 1.10 : expérience de l'équipe de *Reed*³⁰ : (a) principe de la mesure au travers des molécules de naphthalene-2-thiol, l'aire de contact est d'environ 700nm², le sens préférentiel du courant est précisé, en (b) caractéristique électrique du système.

Dans cette expérience, les auteurs mesurent un ratio rectificateur (RR) de 500 à 0,5V. Cependant, le mécanisme provient selon eux de la nature des métaux utilisés, le titane injecte plus facilement des électrons que l'or dans la molécule, d'où le sens préférentiel du courant. En effet, le travail de sortie du titane est de 4,3eV contre 5,1eV pour l'or. Ici, l'effet rectificateur ne provient donc pas de la molécule.

La suite des études sur la Q-3CNQ sera reprise par l'équipe de *Metzger* de l'université d'*Alabama*, qui étudie des films de *Langmuir-Blodgett* de C₁₆H₃₃Q-3CNQ, mais qui sont ici intercalés entre deux contacts en aluminium^{31,32} (figure 1.11a).

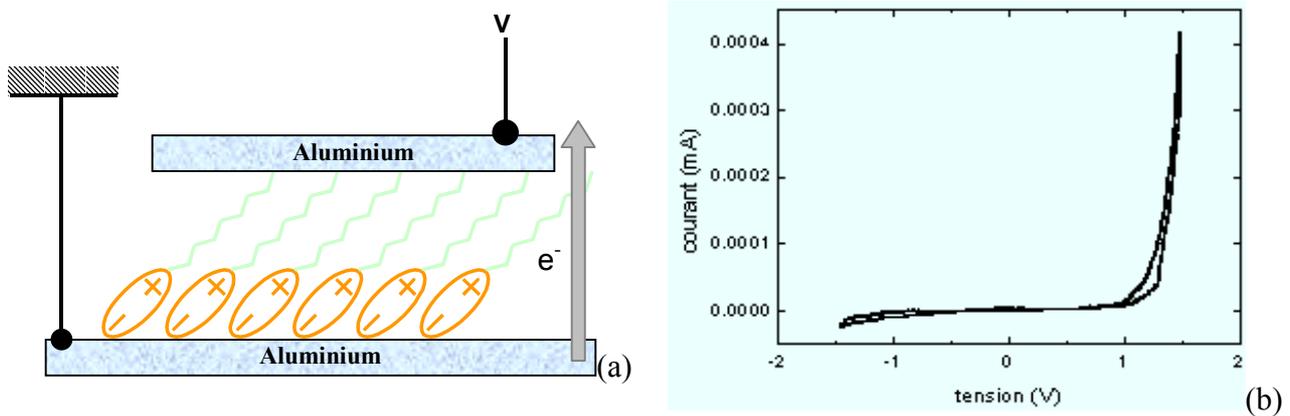


figure 1.11 : (a) principe de la mesure du film de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ entre deux électrodes, la molécule est symbolisée par son dipôle (- pour accepteur, et + pour donneur) et sa chaîne alkyle. (b) caractéristique intensité du courant en fonction de la tension mesurée au travers du film sur une surface de $4,5\text{mm}^2$, référence [31].

La caractéristique électrique du système (figure 1.11b) fait clairement apparaître un sens préférentiel pour le courant. Le ratio rectificateur est compris entre 2,4 et 26,2 pour les différentes mesures (parfois avec 4 films de molécules). L'effet redresseur de la molécule semble être confirmé. La critique sur ces travaux réside dans l'utilisation de l'aluminium. En effet, la couche d'oxyde (alumine) à la surface des contacts en aluminium reste incontrôlée. Ceci sera résolu par Metzger^{33,34} *et al.* qui utilisent de l'or (inoxydable) pour les deux contacts et obtiennent un effet rectificateur avec un ratio sur les meilleurs échantillons de 27 à 2,2V. Ces expériences semblent toutes confirmer l'effet redresseur de la molécule de Q-3CNQ.

Toutefois, le mécanisme du redressement reste encore sujet à controverses. Une étude théorique de C. Krzeminski³⁵ sur cette molécule montre l'importance de la chaîne alkyle sur l'effet rectificateur (voir figure 1.12).

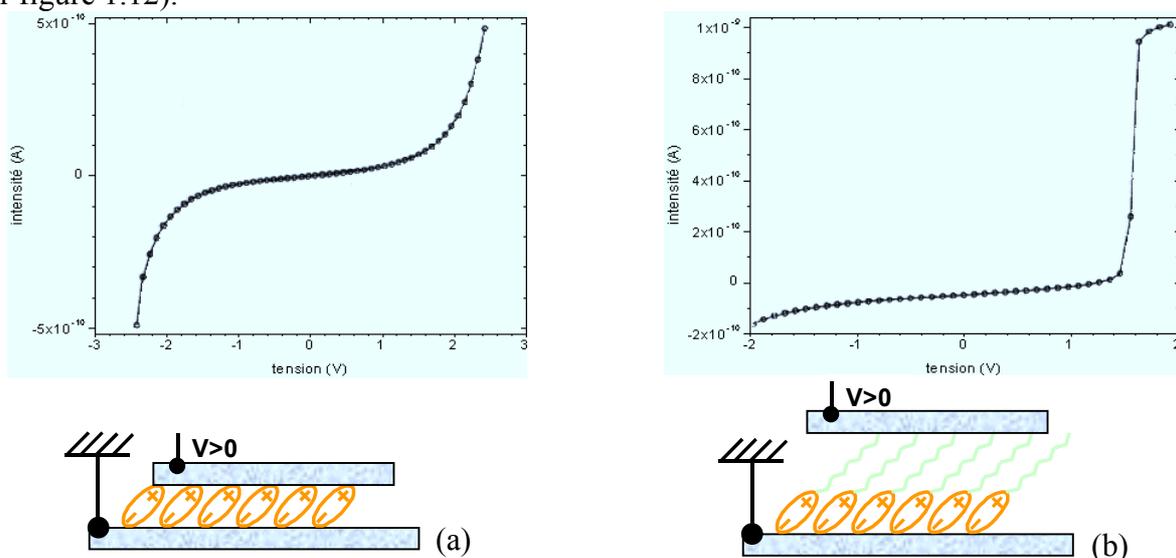


figure 1.12 : comparaison de l'effet de la chaîne alkyle : en (a) calcul de la caractéristique courant tension sans chaîne alkyle et en (b) la même caractéristique avec la chaîne alkyle, selon C. Krzeminski³⁵.

Selon cette étude théorique, l'effet rectificateur provient uniquement de la chaîne alkyle. En effet, sur la molécule de Q-3CNQ le donneur et l'accepteur sont séparés par une liaison π , qui permet aux électrons d'être délocalisés sur l'ensemble du dipôle du groupement. Nous retrouverons un comportement similaire sur nos monocouches, où nous détaillerons le mécanisme plus en détail (voir paragraphe 4.5.2)

Un effet diode a également été observé sur les nanotubes de carbone. Les nanotubes selon leur diamètre et leur chiralité peuvent présenter un comportement de métal ou de semi-conducteur³⁶. L'équipe de *Dekker* parvient à réaliser des jonctions entre deux types de nanotube³⁷. Sur la jonction métal-semi-conducteur, ils mesurent une caractéristique courant-tension non linéaire avec un effet diode rectificatrice (voir figure 1.13).

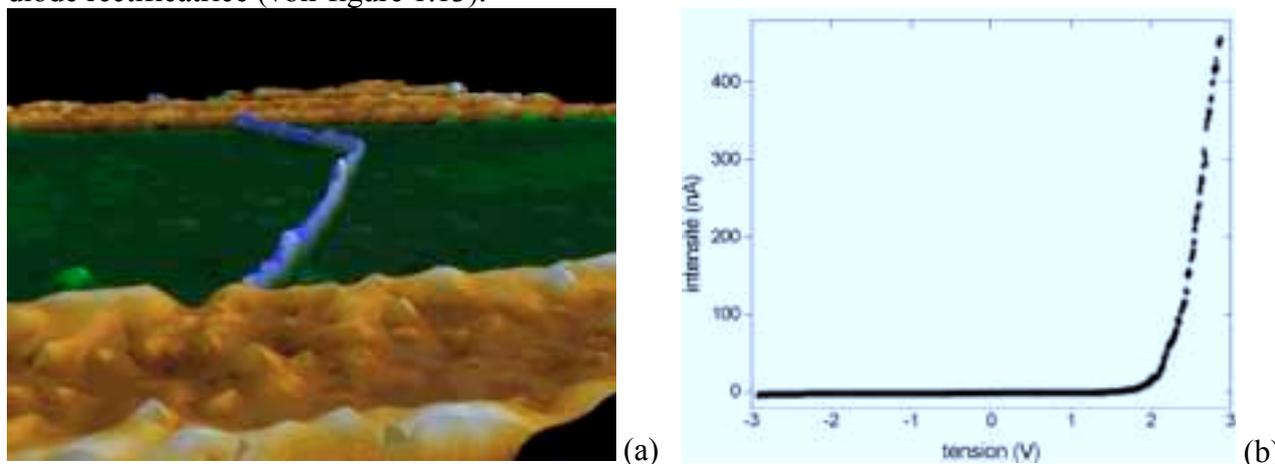


figure 1.13 : Diode réalisée avec des jonctions métal-semi-conducteur de nanotube³⁷. (a) image AFM de la jonction entre les deux électrodes le tout déposé sur un substrat isolant d'oxyde de silicium, (b) caractéristique courant tension mesurée sur cette jonction à 100K.

L'effet rectificateur observé à 100K est très marqué. A température ambiante, l'effet demeure important mais présente beaucoup plus de bruit.

1.4.2 les diodes à résistance différentielle négative (diodes RDN)

Un autre type de diode a été étudié en électronique moléculaire : la diode tunnel résonnante (ou à résistance différentielle négative RDN). Celle-ci laisse passer le courant dans les deux sens mais pour une certaine tension, la courbe courant en fonction de la tension présente un pic puis une vallée, et donc une résistance négative entre ces deux tensions. La diode est en mode *on* en haut du pic et en mode *off* au pied du pic. L'équipe de *Reed* a montré qu'une molécule peut présenter cette propriété³⁸, jusqu'ici réalisée avec des semi-conducteurs III-V. La molécule étudiée et le principe de mesure sont présentés à figure 1.14a. Elle est composée de trois groupements conducteurs (cycles aromatiques) séparés par des groupements isolants (méthyle CH_2). La structure est calquée sur la

diode RDN à semi-conducteur :barrière/puits/barrière, transposée à l'échelle de la molécule. Ce composant organique pourrait permettre d'obtenir des diodes RDN à bas coût.

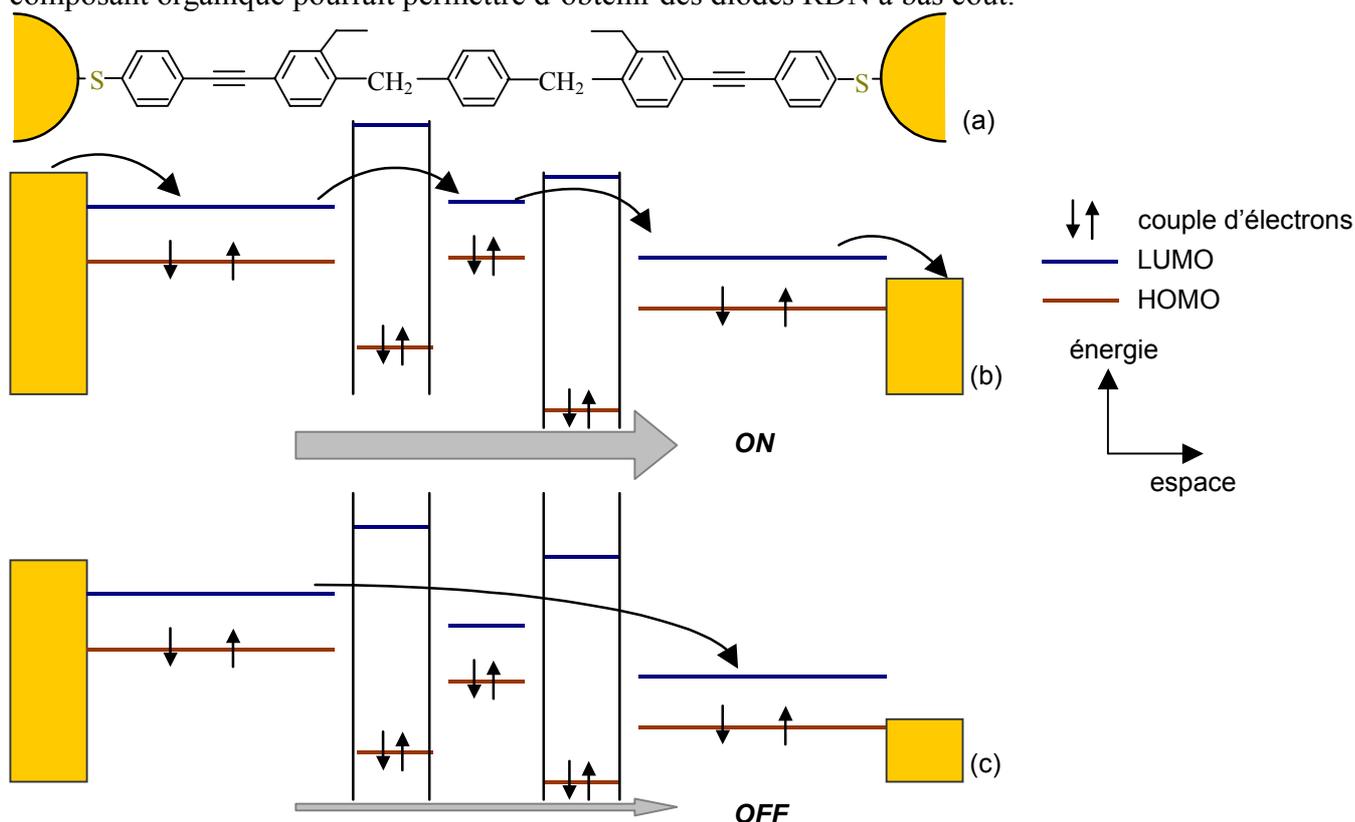


figure 1.14: (a) système étudié par Reed et al.³⁸ : la molécule est greffée entre deux surfaces métalliques à l'aide de groupements thiols. (b) structure de bande à la résonance, les niveaux d'énergies sont alignés : régime *on* le courant augmente. (c) structure de bande de la molécule sous une tension trop élevée : régime *off* le courant au travers de la molécule est faible.

Le principe de fonctionnement repose sur le groupement central, où les électrons sont confinés. Si la tension n'est pas suffisante (figure 1.14c), la LUMO du groupement benzène central est trop élevée par rapport à la LUMO du groupement de gauche (phénylène-éthylène) : les électrons doivent franchir une barrière d'énergie trop importante car la distance est plus longue, le courant est donc faible (mode *off*). Par contre, lorsque la tension aligne les deux LUMO du groupement central et du groupement de gauche (figure 1.14b). Nous sommes en résonance. Le tunnel résonant augmente la probabilité de transfert. Les électrons peuvent traverser par effet tunnel la barrière due au méthyle (CH₂), pour arriver sur la LUMO du groupement central, et continuer de traverser la molécule. Le courant est donc ici plus important (mode *on*). Ce pic apparaît effectivement lors de la caractéristique courant-tension (figure 1.15). Cependant, l'utilisation d'un seul groupement méthylène comme barrière isolante semble insuffisante. Pour augmenter l'effet, mieux vaut placer plusieurs de ces groupements. C'est pourquoi dans le chapitre 5, nous prendrons des chaînes alkyles beaucoup plus longues pour réaliser de telles structures.

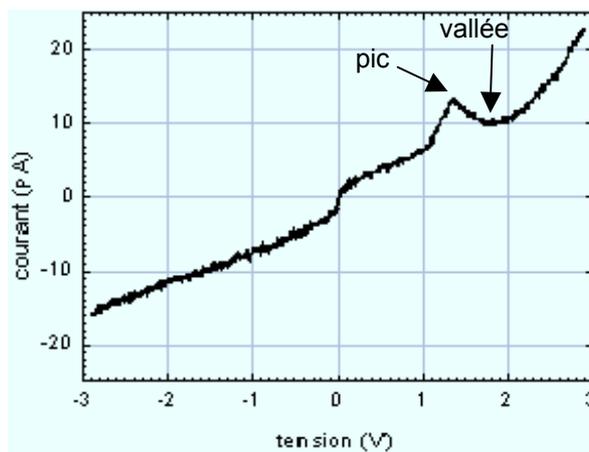


figure 1.15 : caractéristique courant tension obtenue sur la molécule de la figure 1.14a à l'aide d'un nanopore³⁸. Apparition d'une résistance négative : la molécule joue le rôle de diode tunnel résonnante. Le pic correspond à l'état *on* et la vallée à l'état *off* de cette diode moléculaire.

Comme précédemment, on définit un ratio. Il correspond ici au rapport du courant mesuré au pic, et au courant dans la vallée : il vaut 1,3 pour cette expérience. Toutefois, il est surprenant de ne pas obtenir de pic pour les tensions négatives. Le système étudié est en effet parfaitement symétrique. Selon les auteurs, cela peut être expliqué par les contacts qui sont différents : une électrode en or et l'autre en titane et or. L'effet mesuré sur cette molécule n'en demeure pas moins intéressant. L'intérêt de transposer à l'échelle moléculaire des fonctions que l'on connaît à l'état solide est d'obtenir des composants à moindre coût, sans rechercher absolument à accéder à la molécule unique. Cette expérience ouvre la porte à l'ingénierie des orbitales moléculaires : la molécule peut être synthétisée en fonction de la structure électronique recherchée pour une fonction électronique précise.

De plus, la valeur de ce ratio sur une diode RDN a été considérablement améliorée par la même équipe sur d'autres molécules³⁹ : le ratio passe à 1000 à 60K. Ce ratio diminue ensuite avec l'augmentation de la température mais demeure tout de même égal à 300 à température ambiante. Ici, le mécanisme est différent de celui décrit plus haut. La molécule intercalée entre deux électrodes d'or par la technique des nanopores laisse faiblement passer le courant. Mais à partir de la tension du pic (vers 2V), la molécule subit une réduction qui forme un ion radical rendant la molécule conductrice. Le courant augmente brutalement au travers de la molécule. Ensuite, une augmentation de la tension produit une autre réduction de la molécule qui redevient faiblement conductrice. Le courant chute. Ici, l'effet RDN est donc obtenu par une modification de l'état rédox, et donc de la conformation de la molécule, c'est un effet électromécanique. Un autre exemple de cet effet est obtenu sur les interrupteurs moléculaires à base de rotaxanes.

1.5 les interrupteurs moléculaires

Les démonstrations d'interrupteurs moléculaires sont plus récentes, vers 1999. Plusieurs travaux intéressants ont été réalisés. *Joachim et al.*⁴⁰ modifient la conformation d'une porphyrine avec un STM, et parviennent à rendre isolante ou conductrice cette molécule : ils obtiennent ainsi un interrupteur moléculaire.

Les rotaxanes, une autre famille de molécule très étudiée pour ce type d'application sont constitués de deux ou plusieurs composants imbriqués les uns avec les autres. La molécule possède deux états métastables (ou conformères). L'hypothèse de base est que ces deux états correspondent à un état conducteur (ou passant) et à un état bloquant. Pour passer d'un état à l'autre, il faut exciter la molécule (réduction en général).

La première expérience date de 1999, par l'équipe de *J.R. Heath* de l'université de Californie⁴¹. L'inconvénient de cet interrupteur réside dans le fait qu'il est destructif : une fois éteint, il est impossible de rétablir le courant. Cet inconvénient est balayé par une autre expérience^{42,43} de la même équipe en 2000, toujours à l'aide de rotaxanes. Ils obtiennent un effet d'hystérésis très net (voir figure 1.16).

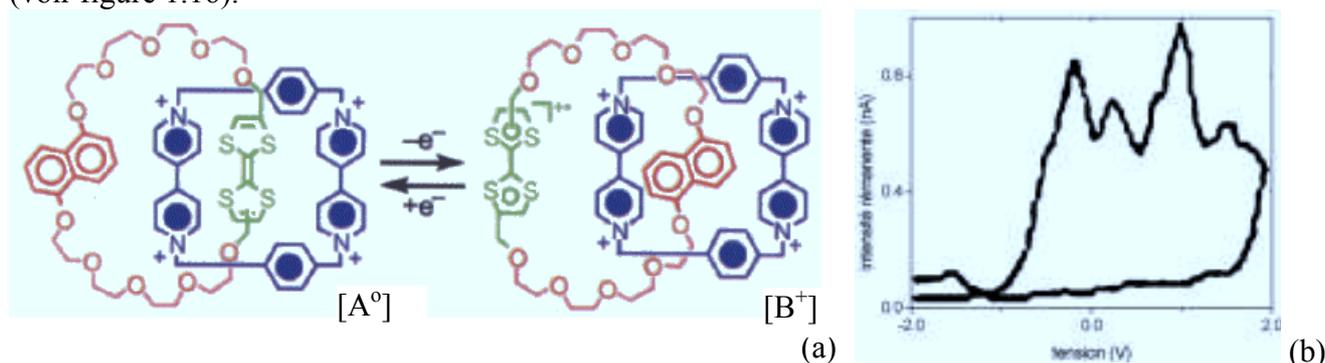


figure 1.16 : expérience de l'équipe de *Heath*⁴², (a) les deux *co-conformères* $[A^0]$ interrupteur ouvert et $[B^+]$ interrupteur fermé (b) caractéristique courant rémanent-tension mesurée sur les rotaxanes.

Les molécules de rotaxanes sont déposées en film de *Langmuir-Blodgett* entre deux contacts électriques (silicium/*Langmuir-Blodgett*/métal). Si l'on applique une tension positive de 2V (dans la configuration de l'expérience⁴²), on réduit ($A^0 \rightarrow B^+$), le courant est important pour les tensions positives, l'interrupteur est en position fermé (*co-conformères* $[B^+]$). Ensuite, dès que l'on impose une tension négative de -2V (oxydation), on ouvre l'interrupteur et le courant est très faible (environ 4 fois plus petit) (*co-conformères* $[A^0]$). Cet interrupteur est assez stable. Il a été ouvert puis fermé une dizaine de fois à température ambiante sans perte de signal. Ceci peut tout à fait être utilisé pour la réalisation de mémoire afin de stocker des informations sur de simples molécules.

1.6 les films moléculaires

Comme nous venons de l'étudier, beaucoup d'expériences d'électronique moléculaire reposent sur l'utilisation de films d'épaisseur moléculaire, constitués de molécules orientées à peu près perpendiculaires à une surface. Ces films dont l'ordre est bien contrôlé, peuvent servir de support afin d'y intercaler d'autres molécules (comme dans l'expérience de *Bumm el al.*²²), ou également permettent d'accéder à l'échelle moléculaire, car l'orientation de la molécule est maîtrisée au sein de ces films. Ceci explique qu'ils sont souvent utilisés dans les expériences décrites précédemment^{26,7,31,30,41}. Présentons rapidement les deux types de films : les films de *Langmuir-Blodgett* et les films auto-assemblés.

1.6.1 les films de Langmuir-Blodgett

La découverte de ces films est très ancienne. Les babyloniens avaient déjà remarqué qu'une goutte d'huile déposée sur l'eau forme un film très mince à l'interface eau-air. Vers la fin du XIX^{ème} siècle, le mécanisme a été étudié et amélioré^{44,45}.

En général, la propriété commune des molécules utilisées pour former des films réside dans leur caractère amphiphile, c'est à dire qu'une partie de la molécule est hydrophobe (chaîne alkyle terminée CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, Br), tandis que l'autre est hydrophile (COOH , SiCl_3 , Q-3CNQ, porphyrine...). Ces molécules aussi nommées tensioactifs, se retrouvent dans les savons et les détergents de synthèse. Elles sont aussi présentes dans les cellules, pour constituer les membranes.

Une fois dans l'eau, ces molécules auront tendance à entrer en contact avec l'eau par le groupement hydrophile. Par contre, le reste de la molécule cherchera à éviter le milieu aqueux (figure 1.17a). Si ce début de film est comprimé par une barrière mobile, les molécules vont se ranger verticalement, aidées par les interactions de *Van der Waals* entre chaînes alkyles qui tentent d'aligner les chaînes parallèles entre elles. Cet alignement est aidé par les groupements hydrophiles (et hydrophobes) qui recherchent comme voisin une tête de même nature chimique (figure 1.17b). Il y aura ainsi formation d'un film dense en molécule, et bien ordonné sous certaines conditions (concentration, pression du film). Ce sont les films de *Langmuir*.

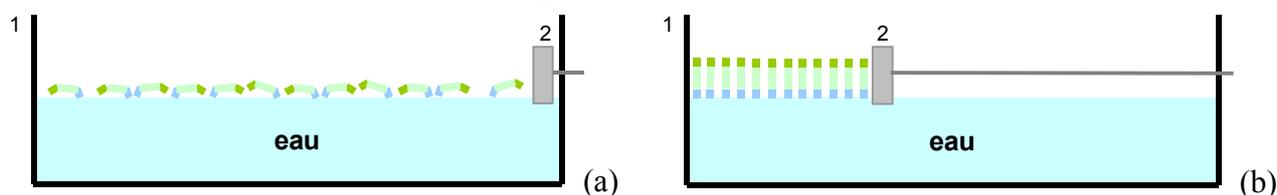


figure 1.17 : réalisation de film de *Langmuir* à l'interface eau-air, dans une cuve en Téflon 1 et à l'aide d'une barrière mobile 2. En (a) le film n'est pas comprimé donc il est peu dense et désordonné, c'est la phase dite gaz. En (b) après compression les molécules se réorientent dans un ordre bien défini, le film est dit dense et ordonné.

Ces films à l'interface eau-air sont loin d'être pratiques à utiliser : il est, en effet, très difficile de réaliser des contacts électriques. La solution repose sur le transfert de ces films sur des surfaces solides : le substrat. Les substrats peuvent être très variés. En général, il est choisi hydrophile : lamelle de verre, *wafer* de silicium, surface d'alumine. La méthode consiste à ôter le substrat de l'eau, préalablement immergé avant la formation du film de *Langmuir*. En franchissant l'interface, la partie hydrophile de la molécule se déposera sur le substrat lui aussi hydrophile. Le film est ainsi transféré sur le substrat, c'est un film de *Langmuir-Blodgett* (figure 1.18a). Un second film peut être transféré en plongeant de nouveau le substrat dans l'eau. Au passage à l'interface, un second film se forme, le côté hydrophobe est au contact du substrat (figure 1.18b). Il est ainsi possible de déposer de nombreux films, en inversant le sens des molécules d'un passage à l'autre.

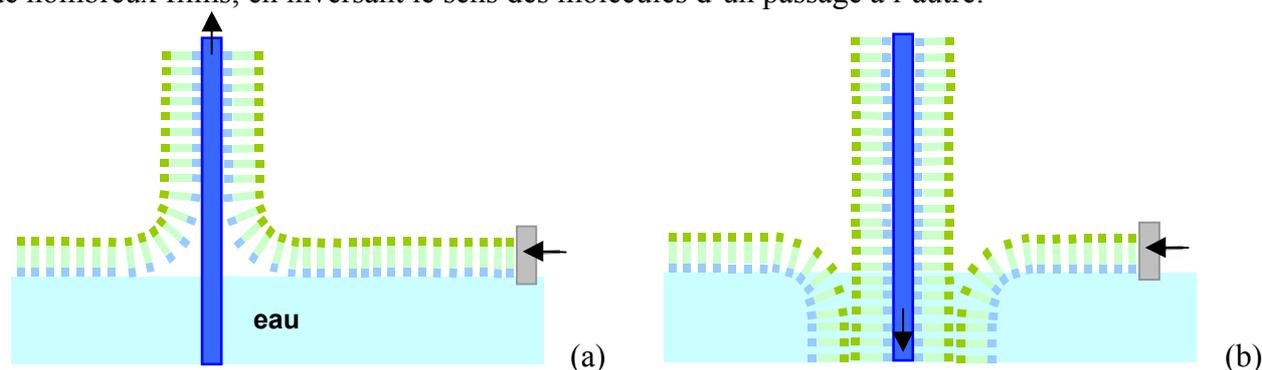


figure 1.18 : formation des films de *Langmuir-Blodgett* sur un substrat hydrophile. (a) Le substrat, dans l'eau avant la formation du film, est retiré. Le film est transféré : le côté hydrophile se dépose sur la surface. (b) Ce substrat peut être replongé, et le film peut se déposer une seconde fois. Dans ce cas, c'est le côté hydrophobe qui se déposera sur la surface.

1.6.2 les films auto-assemblés

Ces films de *Langmuir-Blodgett* demeurent cependant fragiles. Ils sont simplement déposés sur une surface (physisorption). Ils résistent difficilement aux agressions extérieures (contact, température, solvant). Par contre, les films auto-assemblés sont constitués de molécules qui forment des liaisons covalentes avec le substrat (chimisorption) et parfois également entre elles, ce qui confère au film une plus grande résistance.

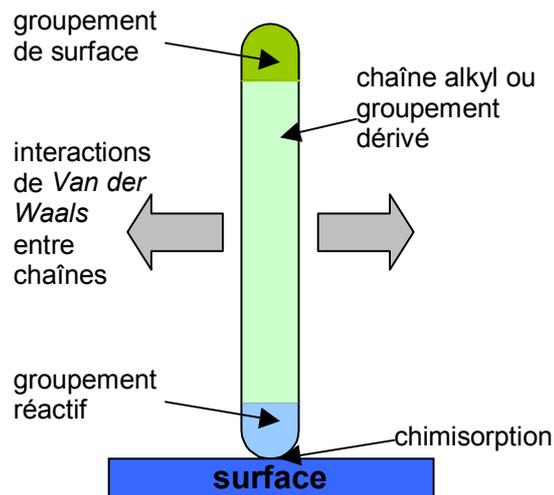


figure 1.19 : présentation schématique des molécules formant des films auto-assemblés.

Les films auto-assemblés (ou auto-organisés) sont beaucoup plus simples à fabriquer. Il suffit de plonger le substrat fraîchement nettoyé dans une solution contenant la molécule à greffer. Les molécules viennent spontanément se déposer en film. Ce film est comme précédemment constitué de molécules à peu près perpendiculaires au substrat, formant une structure bien dense et organisée. Les molécules conduisant à cet ordre supramoléculaire (voir figure 1.19) sont comme précédemment constituées en général d'un groupe de surface hydrophobe, un groupe réactif (ou tête réactive) relié tous deux par exemple, par une chaîne alkyle (ou groupe dérivé)⁴⁶. Les couples tête réactive-surface réagissant chimiquement sont de plusieurs types. Les plus utilisés sont : la réaction des thiols⁴⁷ ($R-SH$) sur une surface d'or, la silanisation⁴⁸ : réaction d'une tête $SiCl_3$, $Si(OR)_3$, ou SiH_2Cl sur une surface terminée hydroxyle (OH), et le greffage d'alcène ($R-CH=CH_2$) sur une surface de SiH^49 . Pour la suite de notre travail, nous ne nous intéresserons uniquement qu'aux silanisations.

Parmi les applications, outre celles en électronique moléculaire présentées précédemment, ces films permettent de contrôler et de modifier l'état de surface. La protection du verre, de la silice ou des surfaces oxydées par un film rend la surface hydrophobe⁵⁰. Ils permettent également la maîtrise des propriétés de friction de ces surfaces⁵¹, d'assurer la compatibilité avec la biologie pour l'accrochage de protéine⁵², de servir de précurseur pour l'accrochage de polymère^{53,54}, ou de pouvoir être utilisé en lithographie⁵⁵. De même, il est également possible de rendre les surfaces bactéricides par ces films modifiés chimiquement⁵⁶. Il a été montré que ces films auto-assemblés forment des isolants de très faibles épaisseurs (quelques nanomètres)^{57,58,59}. Ces films sont effectivement plus isolants que la même épaisseur d'oxyde de silicium (isolants traditionnellement utilisés en micro-électronique), ce qui permet d'intégrer ces films dans des transistors comme isolant de grille^{60,61}.

1.7 les challenges de l'électronique moléculaire

Ces expériences décrites auparavant sont très encourageantes pour la réalisation de circuits à base de molécule, mais de nombreux challenges restent posés. Nous avons vu au travers de ces expériences, des composants moléculaires composés uniquement de deux contacts et sans gain. Cependant, des architectures pour faire de la logique avec des composants « sans gain » ont été démontrées, tel le *TERAMAC* par *Hewlett-Packard*⁶². De plus, ces architectures tolèrent un certain pourcentage de composants défectueux (de l'ordre de 3% dans ce cas). Cependant, des composants à plus de deux contacts doivent être créés pour favoriser le développement de l'électronique moléculaire. La réalisation de transistors moléculaires notamment défie les chercheurs, car la principale difficulté est d'obtenir du gain dans la molécule. *Tans*²³ parvient à obtenir un effet transistor avec un nanotube de carbone, en plaçant cette molécule entre deux contacts métalliques et en appliquant une tension au substrat. Mais les dimensions sont très grandes, et l'effet est obtenu en jouant sur le contact métal-molécule.

Un autre challenge réside dans l'utilisation de composants aux dimensions très petites. L'adressage et l'interconnexion de ces composants moléculaires posent problème. Effectivement, comment prendre un contact électrique sur des objets de dimensions nanométriques sans perturber le système ? Déjà, certaines idées sont proposées comme l'utilisation de nanotubes de carbone, qui sont très conducteurs (voir paragraphe 1.3), pour réaliser les contacts⁶³.

Les matériaux organiques sont également très sensibles à l'environnement. L'oxygène par exemple, peut modifier chimiquement les molécules et donc ses propriétés électriques. De même, le rayonnement solaire ou l'humidité peuvent avoir un effet néfaste. L'encapsulation peut sembler être une bonne solution à ce problème, mais elle augmente malheureusement les coûts de fabrication. Citons aussi les effets non linéaires induits dans les molécules. Supposer la loi d'*Ohm* valable pour les molécules est une approximation au premier ordre, applicable pour de petites variations de tension. L'utilisation de ces composants moléculaires dans un circuit nécessite de tenir compte des effets non linéaires.

Un challenge de taille est la prise en compte de la chaleur dégagée. La grande densité de composant par unité de volume dégage une quantité de chaleur importante. Cette chaleur peut casser des liaisons chimiques et donc détruire le système. De plus, cette dissipation d'énergie s'accompagne d'une diminution du signal transmis dans ces molécules. Et si le signal diminue, il faut plus de temps pour le transmettre, ce qui ralentit fortement la vitesse du système. Pour amplifier ce signal, il est important de développer des composants qui viennent augmenter ce gain comme les transistors. Nous revenons au problème de réalisation de composants à trois contacts énoncés plus haut.

De plus, les composants décrits sont étudiés indépendamment. Or, ils n'auront pas forcément les mêmes réponses quand ils seront intégrés dans un circuit. En effet, on peut s'attendre à une

redistribution de la densité électronique de la molécule dans le système. Certains chercheurs proposent la réalisation de macromolécules se comportant comme des circuits plus complexes, en associant les composants cités plus haut⁶⁴ (comme dans un circuit imprimé à semi-conducteur). Il y a peu de chance que ces circuits se comportent comme attendu par ces auteurs.

Ces challenges stimulent de plus en plus de scientifiques à s'intéresser à cette science récente en plein essor. La synthèse et l'étude de molécules potentiellement intéressantes restent un réel défi posé aux chercheurs pour ces prochaines années. Ceci ne sera rendu possible que par une meilleure compréhension des systèmes moléculaires ainsi que de leurs propriétés électroniques.

1.8 conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'une molécule peut présenter des propriétés électriques très intéressantes. Elle peut jouer le rôle de fil électrique et conduire un courant sur quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Nous avons observé également des molécules qui présentent un effet redresseur (diode), en ne laissant passer le courant que pour une tension positive, ainsi que des diodes tunnels résonantes, avec l'apparition d'une résistance négative. Dans toutes ces expériences, nous essayons de relier la structure de la molécule à ses propriétés électriques. Il deviendra ainsi possible de créer des molécules qui auront les propriétés électriques recherchées.

Certains des composants présentés possèdent à l'échelle moléculaire, des fonctions déjà connues pour des composants à l'état solide. Ces composants moléculaires sont une alternative à ceux commercialisés jusqu'à présent. L'avantage est le faible coût (seconde loi de *Moore*) de ces matériaux organiques, qui ne nécessitent pas durant leur fabrication l'utilisation des technologies de micro-électronique. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'atteindre la molécule unique mais quelques molécules. Par contre, l'augmentation de la densité d'intégration (première loi de *Moore*) passe par la réduction du nombre de molécules mises en jeu dans le composant, voire à tendre vers la molécule unique. Cet objectif à long terme doit être balisé par des études fondamentales concernant la physico-chimie des assemblages, les propriétés de transport électronique aux interfaces électrodes/molécules, ou les propriétés de transfert électronique dans un assemblage de molécules.

Dans la suite de ce travail, nous étudierons les propriétés électriques de certaines molécules déposées en films monomoléculaires. Par assemblage séquentiel, nous réaliserons des structures composées de plusieurs étages caractérisés par les liaisons prépondérantes pour chaque étage (σ ou π). Nous pourrons ainsi relier la structure de la molécule à ses propriétés électriques. Nous retrouverons des comportements de type redressement de courant et diode RDN.

1.9 bibliographie

- ¹ K. K. Likharev,
Proceeding of the IEEE, **87(4)**, 606-632 (1999)
- ² F. Flam,
Science, **260**, 290-291 (1993)
- ³ A. Steane,
Reports on Progress Physics, **61(2)**, 117-173 (1998)
- ⁴ M. Ogihara, A. Ray,
Nature, **403(6766)**, 143-144 (2000)
- ⁵ J.M. Lehn,
La chimie Supramoléculaire, **Deboek Université** (1997)
- ⁶ A. Aviram, M.A. Ratner,
Chemical Physics Letters, **29(2)**, 277-283 (1974)
- ⁷ G.J. Ashwell, J.R. Sambles, A.S. Martin, W. G. Parker, M. Szablewski,
Journal of the Chemical Society chemical communications, 1374-1376 (1990)
- ⁸ M.T. Cuberes, R.R Schlittler, J.K. Gimzewski
Surface Science, **371(1)** (1997)
- ⁹ J. Wold, C.D. Frisbie,
Journal of the American Chemical Society, **123(23)**, 5549-5556 (2001)
- ¹⁰ C. Kergueris, J.P. Bourgoin, S. Palacin,
Nanotechnology, **10**, 8-13 (1999)
- ¹¹ D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, C. Dekker,
Nature, **403(6770)**, 635-638 (2000)
- ¹² C. Joachim, J.K. Gimzewski, A. Aviram,
Nature, **408(6812)**, 541-548 (2000)
- ¹³ D. Goldhaber-Gordon, M.S. Montemerlo, J.C. Love, G.J. Opiteck, J.C. Ellenbogen,
Proceeding of the IEEE, **85(4)**, 521-540 (1997)
- ¹⁴ C. Joachim,
New Journal of Chemistry, **15**, 223-229 (1991)
- ¹⁵ M. Di Ventra, S.T. Pantelides, N.D. Lang,
Physical Review Letters, **84(5)**, 979-982 (2000)
- ¹⁶ E.G. Emberly, G. Kirczenow,
Physical Review B, **58(16)**, 10911-10920 (1998)

- ¹⁷ W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifenger, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, *Journal of chemical physics*, **109(7)**, 2874-2882 (1998)
- ¹⁸ M. Kemp, A. Roitberg, V. Mujica, T. Wanta, M.A. Ratner, *Journal of physical chemistry*, **100(20)**, 8349-8355 (1996)
- ¹⁹ C. Joachim, J.K. Gimzewski, *Europhysics Letters*, **30**, 409-414 (1995)
- ²⁰ M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, *Science*, **278**, 252-254 (1997)
- ²¹ C. Kergueris, *Thèse*, Université Paris 11 Orsay (1998)
- ²² L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan, T.D. Dunbar, T.P. Burgin, L. Jones II, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss, *Science*, **271**, 1705-1707 (1996)
- ²³ S.J. Tans, *Thèse*, Delft University (1998)
- ²⁴ S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature*, **386(6624)**, 474-477 (1997)
- ²⁵ C. Kergueris, J.P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Physical Review B*, **59(19)**, 12505-12513 (1999)
- ²⁶ C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez, D. Vuillaume *Physical Review Letters*, **76(25)**, 4797-4800 (1996)
- ²⁷ C. Zhou, *Ph. D dissertation*, Yale University (1999)
- ²⁸ A.S. Martin, J.R. Sambles, G.J. Ashwell, *Physical Review Letters*, **70(2)**, 218-221 (1993)
- ²⁹ N.J. Geddes, J.R. Sambles, A.S. Martin, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **5**, 305-320 (1995)
- ³⁰ C. Zhou, M.R. Deshpande, M.A. Reed, L. Jones, J.M. Tour, *Applied Physics Letters*, **71(5)**, 611-613 (1997)
- ³¹ R.M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M.V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J.W. Baldwin, C. Hosch, M.P. Cava, L. Brehmer, G.J. Ashwell, *Journal of the American Chemical Society*, **119(43)**, 10455-10466 (1997)
- ³² D. Vuillaume, B. Chen, R. M. Metzger, *Langmuir*, **15(1)**, 40111-40117 (1999)

- ³³ T. Xu, I.R. Peterson, M.V. Lakshmikantham, R.M. Metzger, *Angewandte Chemie*, **40(9)**, 1749-1752 (2001)
- ³⁴ R.M. Metzger, T. Xu, I.R. Peterson, *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 7280-7290 (2001)
- ³⁵ C. Krzeminski, *Thèse, Université de Lille1* (2001)
- ³⁶ T.W. Odom, J. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, *Nature*, **391(6662)**, 62-64 (1998)
- ³⁷ Z. Yao, H.K.Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature*, **402(6759)**, 273-276 (1999)
- ³⁸ M.A. Reed, *Proceeding of the IEEE*, **87(4)**, 652-658 (1999)
- ³⁹ J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett, J.M. Tour, *Science*, **286**, 1550-1552 (1999)
- ⁴⁰ F. Moresco, G. Meyer, K.H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Physical Review Letters*, **86(4)**, 672-675 (2001)
- ⁴¹ C.P. Collier, E.W. Wong, M. Belohradsky, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes, R.S. Williams, J.R. Heath, *Science*, **285**, 391-394 (1999)
- ⁴² C.P. Collier, G. Mattersteig, E.W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, J.R. Heath, *Science*, **289**, 1172-1175 (2000)
- ⁴³ E.W. Wong, C.P. Collier, M. Běhlradský, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, J.R. Heath, *Journal of the American Chemical Society*, **122(24)**, 5831-5840 (2000)
- ⁴⁴ I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, **39**, 1848 (1917)
- ⁴⁵ K.A. Blodgett, *Physical Review*, **51**, 964 (1937)
- ⁴⁶ A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films*, **Academic Press** (1991)
- ⁴⁷ G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science*, **272**, 1145-1124 (1996)
- ⁴⁸ S.R. Wasserman, Y.T. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **5**, 1074-1087 (1989)

- ⁴⁹ M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger, C.E.D. Chidsey
Journal of the American Chemical Society, **117(11)**, 3145-3155 (1995)
- ⁵⁰ S. Duchene, N. Davidovits, F. Millasseau,
Brevet français n°96 0.1319
- ⁵¹ H.I. Kim, M. Graupe, O. Oleba, T. Koini, S. Imaduddin, T.R. Lee, S.S. Perry
Langmuir, **15(9)**, 3179-3185 (1999)
- ⁵² H. Sugimura, N. Nakagiri
Journal of the American Chemical Society, **119**, 9226-9229 (1997)
- ⁵³ Y.C. Chang, C. W. Frank
Langmuir, **14(2)**, 326-334 (1998)
- ⁵⁴ F. Faverolle, A.J. Attias, B. Bloch, P. Audebert C.P. Andrieux,
Chemistry of Materials, **10(3)**, 740-752 (1998)
- ⁵⁵ N.J. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, R.G. Nuzzo,
Langmuir, **13(13)**, 3382-3391 (1997)
- ⁵⁶ F. Rondelez, P. Bezou,
L'actualité chimique, **10**, 4-8 (1999)
- ⁵⁷ B. Mann, H. Khun,
Journal of Applied Physics, **42**, 4398 (1971)
- ⁵⁸ E.E. Polymeropoulos,
Applied Physics Letters, **48**, 2404 (1977)
- ⁵⁹ D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, J.V. Davidovits, F. Rondelez,
Applied Physics Letters, **69(11)**, 1646-1648 (1996)
- ⁶⁰ J. Collet, D. Vuillaume,
Applied Physics Letters, **73(18)**, 2681-2683 (1998)
- ⁶¹ J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, D. Vuillaume,
Applied Physics Letters, **76(14)**, 1941-1943 (2000)
- ⁶² J.R. Hearth, P.J. Kuekes, G.S. Snider, R.S. Williams,
Science, **280**, 1716-1721 (1998)
- ⁶³ M.A. Reed, J.M. Tour,
Scientific American, **282(6)**, 68-75 (2000)
- ⁶⁴ J.C. Ellenbogen, J. C. Love
Proceeding of the IEEE, **88(3)**, 386-426 (2000)

2 Les outils d'analyse des monocouches

Pour avoir accès aux informations sur des objets de taille nanométrique comme nos films monomoléculaires, nous disposons de plusieurs méthodes d'analyse. Certaines méthodes viennent sonder les matériaux au niveau macroscopique (énergie de surface, ellipsométrie). D'autres méthodes bien que macroscopiques nous renseignent sur l'ordre moléculaire (spectroscopie infrarouge, diffraction X). Pour terminer, la microscopie à sonde locale nous donne la topographie au niveau nanométrique (AFM, STM). Nous pouvons ainsi obtenir des informations sur la qualité du film. L'ensemble de ces outils permet en effet d'accéder à des informations précises sur le film étudié. Nous présenterons donc ici les principaux équipements utilisés : la mesure d'énergie libre de surface, l'ellipsométrie, la spectroscopie infrarouge, la microscopie à sonde locale et la diffraction des rayons X. Nous accompagnerons parfois cette présentation de démonstrations théoriques, qui permettent de mieux comprendre et de justifier certaines équations utilisées lors de nos expériences. Enfin, nous terminerons par les méthodes de mesure électrique (conductivité DC, capacité).

2.1 caractérisation des énergies libres de surface

Chacun d'entre nous a déjà remarqué qu'un liquide déposé sur une surface solide ne s'étale pas toujours de la même manière. Pour certains couples liquide-solide, on observe un étalement plus important. Dans le cas où le liquide serait de l'eau, on parle alors de surface hydrophile, par opposition au cas hydrophobe, où l'eau se répand moins facilement. Ce phénomène d'apparence simple n'en demeure pas moins très important en ce qui concerne les problèmes d'adhésion ou de mouillage. Par exemple, il joue un grand rôle dans le milieu biologique pour la circulation sanguine, l'irrigation de l'œil, et également dans l'industrie pour la réalisation d'insecticides, d'encre ou de peintures.

L'interface entre deux milieux est caractérisée par une énergie : la tension interfaciale qui nous renseigne sur la composition et les propriétés de l'interface. Nous définirons tout d'abord cette tension interfaciale, puis nous présenterons les méthodes utilisées afin de mesurer cette grandeur.

2.1.1 présentation théorique

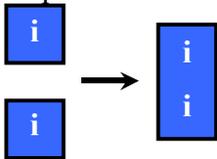
L'interface entre deux milieux i et j est caractérisée par une grandeur spécifique, sa tension interfaciale. En effet, les molécules du milieu i , qui sont à l'interface, n'ont pas le même environnement que celles qui sont situées en volume. Les interactions compensées en volume ne le sont plus à l'interface. L'existence de l'interface induit donc, une contribution spécifique à l'énergie libre du système. Pour augmenter l'aire de l'interface d'une quantité δA à pression et température

fixées, il faut fournir un travail $\delta W_{ij} = \gamma_{ij} \delta A_{ij}$, où γ_{ij} est appelée tension interfaciale (ou encore tension de surface dans le cas d'un couple liquide-gaz).

La quantité γ_{ij} a la dimension d'une énergie par unité de surface (on l'exprime alors usuellement en mJ/m^2). Elle a également la dimension d'une force par unité de longueur. En effet, si on considère un film de savon tendu sur un cadre, dont l'un des côtés est mobile, le travail nécessaire pour augmenter de δA l'aire du film est $\delta W = 2\gamma L \delta x$, où L est la largeur du cadre et δx le déplacement du côté mobile (le facteur 2 provient du fait que le film possède 2 interfaces savon-air). γ représente donc ici la force par unité de longueur que l'on doit appliquer sur la tige (γ s'exprime donc aussi en mN/m , avec $1\text{mN/m} = 1\text{mJ/m}^2$).

Dupré¹ a défini le travail d'adhésion W^a (pour deux corps différents) et le travail de cohésion W^c (pour un même corps) en fonction des tensions interfaciales.

Le travail de cohésion par unité de surface vaut deux fois l'énergie de surface car deux surfaces disparaissent.

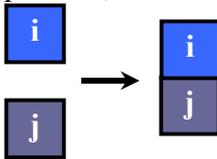


$$W^c = -\Delta G^c_i = 2\gamma_i \quad (2.1)$$

pour une surface d'air unité

avec ΔG^c_i l'énergie libre de cohésion

Le travail d'adhésion par unité de surface vaut la somme des énergies de surface des surfaces perdues, moins l'énergie de surface mixte créée.



$$W^a = -\Delta G^a_{ij} = -\gamma_{ij} + \gamma_i + \gamma_j \quad (2.2)$$

pour une surface d'air unité

avec ΔG^a_{ij} l'énergie libre d'adhésion

Dans le but de mesurer ces énergies, la méthode la plus simple consiste à déposer une goutte d'un liquide sur l'interface à étudier, et de regarder la forme de la goutte formée. Cette goutte sur une surface fait apparaître trois tensions interfaciales différentes correspondant à trois interfaces différentes (substrat-gaz, liquide-substrat et liquide-gaz) (cf. figure 2.1). Les tensions interfaciales ayant la dimension d'une force par unité de surface, on peut effectuer le bilan par projection.

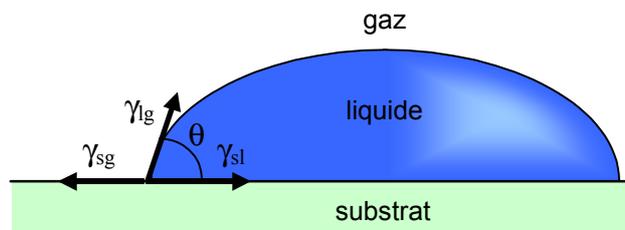


figure 2.1 : bilan des tensions interfaciales d'une goutte sur une surface, avec γ_{lg} tension de surface liquide-gaz, γ_{sg} tension interfaciale solide-gaz et γ_{sl} tension interfaciale solide-liquide, et θ l'angle de contact.

La projection sur la surface du substrat nous donne une relation entre les différentes énergies de surface: c'est l'équation de *Young-Dupré*:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta \quad (2.3)$$

La projection perpendiculaire à la surface du solide fait apparaître une force normale à la surface du solide

$$\gamma_{lg} \sin\theta \quad (2.4)$$

qui tend à déformer le substrat. Ce phénomène est effectivement observé. Il est de taille atomique sur les matériaux durs (métaux), ou par exemple observable sous forme de petits cercles indélébiles laissés par des gouttes d'eau sur une peinture fraîche. Avec l'équation (2.2), ces relations permettent d'exprimer le travail d'adhésion entre le solide et le liquide en fonction de l'angle de contact

$$W_{sl}^a = \gamma_{lg} (1 + \cos\theta_0) \quad (2.5)$$

Rigoureusement, la tension interfaciale solide (ou liquide) avec le gaz (ici l'atmosphère) γ_{sg} (ou γ_{lg}) n'est pas équivalente à la tension interfaciale du solide pur γ_s . Ces deux quantités sont liées selon

$$\gamma_s = \gamma_{sg} + \pi_{esg} \quad (2.6)$$

avec π_{esg} , la pression d'équilibre du film, qui est toujours positive. Cependant, surtout pour les liquides et les solides apolaires, si l'angle de contact est grand devant zéro, alors cette pression est négligeable. On pourra donc assimiler γ_{sg} à γ_s , et également γ_{lg} à γ_l .

La tension interfaciale reflète les forces attractives intermoléculaires entre la surface solide et une phase liquide. C'est pourquoi, cette tension peut être décomposée en termes additifs², chaque terme représentant la contribution de l'interaction considérée. Nous prendrons en compte uniquement la partie polaire γ^p (interaction coulombienne dipôle-dipôle dite de *Keesom*) et l'interaction dispersive γ^d énergie due aux interactions entre atomes ou molécules proches (interaction *Van der Waals-London*).

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (2.7)$$

D'autres interactions peuvent être prises en compte comme l'induction d'une polarisation dans le liquide (de *Debye*), l'interaction hydrogène causée par une mise en commun d'un proton, ou encore l'interaction métallique due aux interactions entre les atomes ionisés et les électrons de conduction (cas par exemple du mercure).

Partant de l'équation de *Young-Dupré* (2.3), on cherche à calculer la tension interfaciale d'un échantillon solide en mesurant l'angle de contact (θ) pour un liquide de tension interfaciale γ_l .

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (2.8)$$

Pour réaliser cette mesure, on dépose différents liquides caractérisés par γ_l , et l'angle de contact est mesuré pour le substrat de tension de surface inconnue. Les tensions de surface de nombreux liquides peuvent être trouvées dans des handbooks³, ou elles peuvent être mesurées à l'aide d'un capillaire (loi de *Jurin*⁴).

Dans le cas où le liquide serait de l'eau, la valeur de θ renseigne directement sur le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. Pour une surface hydrophile, l'énergie du système est

minimale pour le plus grand étalement possible de l'eau sur la surface. L'angle θ est petit, $\cos \theta$ tend vers 1 et le terme γ_{sl} est faible, c'est à dire qu'il faut assez peu d'énergie pour augmenter de δA l'aire de l'interface solide-liquide. Dans le cas d'une surface hydrophobe, il faut au contraire fournir un travail plus important, γ_{sl} est alors plus grand et on peut obtenir des $\cos \theta$ négatifs (pour θ supérieur à 90°). Ce sera le cas des surfaces des monocouches d'alcanes que nous étudions.

Pour une détermination de γ_s (dans l'équation 2.8), il reste à évaluer le terme γ_{sl} , qui est fonction du travail d'adhésion et des tensions de surface du liquide et du solide, selon (2.2). Pour estimer sa valeur, utilisons la forme de l'interaction dispersive de *London* (en $1/r^6$). A partir de l'énergie de *London*, on montre que le minimum d'énergie pour deux molécules de natures différentes i et j en interaction, correspond à une distance r_{0ij} fonction de r_{0ii} et r_{0jj} , les distances où l'énergie d'interaction est minimale pour chacune des molécules dans son environnement volumique

$$r_{0ij} = \sqrt{r_{0ii} r_{0jj}} \quad (2.9)$$

Par analogie, on pose⁵

$$-\Delta G_{sl}^a = 2\sqrt{\gamma_l \gamma_s} \quad (2.10)$$

ce qui permet d'exprimer γ_{sl}

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l \gamma_s} \quad (2.11)$$

le coefficient 2 permet, dans le cas extrême où les tensions de surface du solide et du liquide sont les mêmes, d'obtenir une tension interfaciale nulle.

2.1.2 angle de contact, caractérisation d'une surface

C'est *Sulman*⁶ en 1920, qui le premier introduit la notion d'angle de contact. Sur un solide, supposé sans rugosité, il dépose une goutte de liquide, et le comportement du couple liquide-solide est défini par l'angle que fait la goutte avec la surface du solide. Pour mesurer cet angle, nous utilisons un goniomètre *Digidrop* de la société *GBX*. La goutte (quelques dizaines de μl), posée sur le substrat par une seringue est éclairée sur le côté par un faisceau de lumière blanche (voir figure 2.2). L'ombre de la goutte est enregistrée par une camera CCD (*cf.* figure 2.3), et un logiciel de traitement d'images permet d'extraire l'angle.

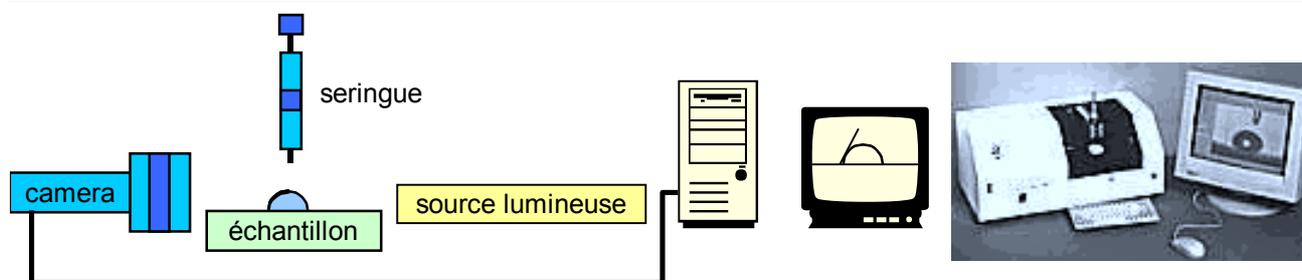


figure 2.2: dispositif expérimental (schéma et photographie) permettant d'obtenir l'angle de contact: après le dépôt d'une goutte sur l'échantillon, l'ordinateur recueille l'image grâce à la camera. Puis l'angle de contact est déterminé automatiquement par l'ordinateur.

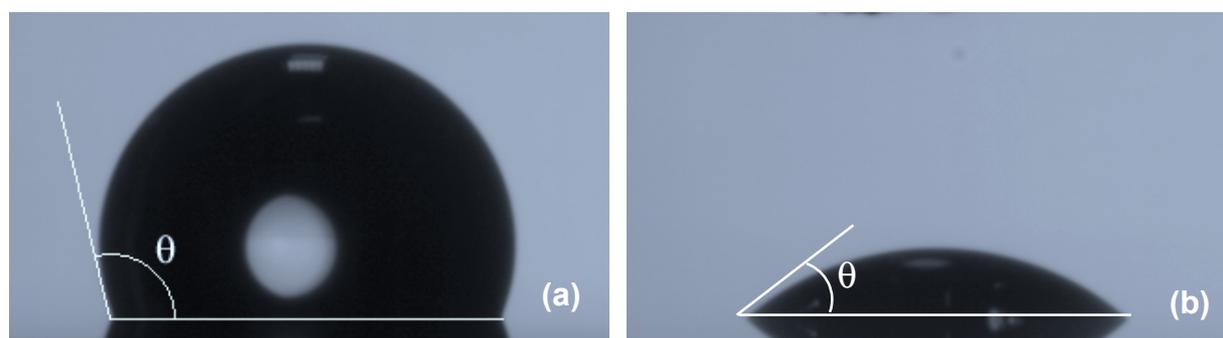


figure 2.3: deux exemples sur une monocouche d'octadécyltrichlorosilane en (a) avec l'eau ($\theta=106^\circ$, surface hydrophobe), en (b) le liquide est l'hexadécane ($\theta=41$).

L'angle de contact dépend fortement de l'état de surface. Cette dernière se doit d'être exempte de tout contaminant. De plus, la rugosité ainsi que l'hétérogénéité chimique influe fortement sur cet angle⁷. Il est à noter que le liquide sonde la surface sur plusieurs angströms en profondeur, ainsi l'angle ne dépend pas uniquement du groupement chimique terminal, mais aussi des deuxièmes et troisièmes groupements terminant la molécule greffée⁸.

Cette méthode présente l'avantage d'être reproductible. En effet, pour un même substrat, on peut effectuer plusieurs fois la mesure avec la possibilité d'utiliser des liquides différents. De plus, cette mesure n'est pas destructive, elle n'affecte pas le substrat à grande échelle. La valeur ainsi obtenue possède une faible incertitude, d'environ quelques degrés ($\pm 2^\circ$).

2.1.3 détermination de la tension de surface à partir de l'angle de contact

Plusieurs méthodes sont connues afin de déterminer cette tension de surface². Pour nos surfaces, nous n'utiliserons cependant que les méthodes de *Zisman* pour les tensions de surface faibles (inférieures à 23mJ/m^2) et d'*Owens-Wendt* pour les tensions au dessus de cette valeur.

2.1.3.1 méthode de Zisman⁹

Contrairement aux autres méthodes décrites ci-après, celle-ci est empirique. Elle peut cependant être déduite de l'équation (2.11) à l'aide d'un développement limité en considérant des tensions de surface, pour le liquide et pour la surface très proches. Cette méthode permet de déterminer une tension surfacique critique γ_c . Celle-ci correspond à la tension de surface du liquide (fictif en général) qui s'étalerait à l'infini sur la surface du solide (situation dite de mouillage total $\theta=0$, donc $\cos\theta=1$). Pour cette mesure, seuls les liquides apolaires doivent être utilisés (alcane par exemple).

Pour déterminer cette tension de surface critique, on trace l'abaque de $\cos\theta$, avec θ l'angle de contact du liquide sur le substrat de tension surfacique inconnue, en fonction de la tension surfacique du liquide considéré γ_l . Ainsi, à chaque liquide utilisé correspond un point, et on extrapole pour $\cos\theta=1$ (figure 2.4).

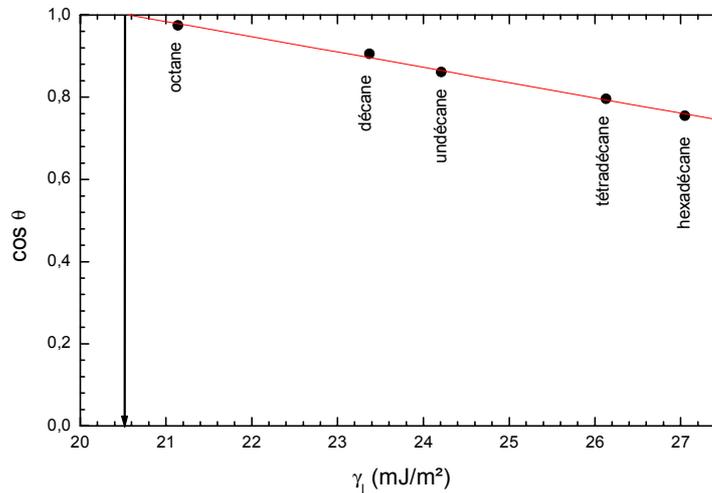


figure 2.4 : méthode de Zisman sur une surface d'octadécyltrichlorosilane : le cosinus de l'angle de contact avec cinq alcanes est tracé en fonction de la tension de surface du liquide considéré. On extrapole pour $\cos\theta=1$, et on trouve $\gamma_c=20,5\text{mJ/m}^2$.

2.1.3.2 méthode d'Owens-Wendt²

Nous considérons ici, entre le substrat et le liquide, des interactions polaires et dispersives. Nous appliquons la moyenne géométrique (2.10) pour les deux interactions polaire et dispersive :

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (2.12)$$

Cette équation avec celle de Young-Dupré (2.3), nous donne l'équation d'Owens-Wendt :

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (2.13)$$

Nous traçons $\frac{\gamma_1(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_1^d}}$ en fonction de $\sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}}$. La pente et l'intersection avec l'axe des ordonnées de la droite obtenue nous permettent de connaître la tension de surface du solide, et sa décomposition en tension polaire et dispersive (cf. figure 2.5).

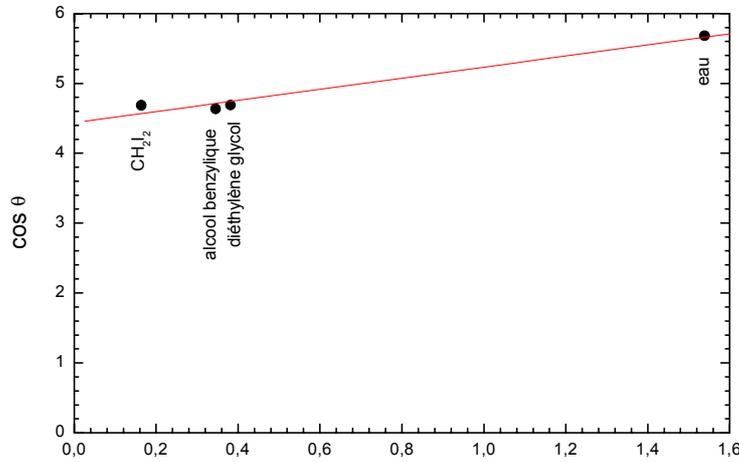


figure 2.5 : méthode d'Owens-Wendt ($\frac{\gamma_1(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_1^d}}$ en fonction de $\sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}}$) sur une surface d'octadécyltrichlorosilane. L'intersection avec l'axe des ordonnées donne $\gamma_s^d=19,7\text{mJ/m}^2$, la pente donne $\gamma_s^p=0,6\text{mJ/m}^2$

Pour cette méthode, nous utilisons quatre liquides : l'eau : ($\gamma_s=72,8=21,6+51,2\text{mJ/m}^2$), le diodométhane ($\gamma_s=49,8=48,5+1,3\text{mJ/m}^2$), le diéthylène glycol ($\gamma_s=44,8=39,1+5,7\text{mJ/m}^2$), et l'alcool benzylique ($\gamma_s=34,8=31,1+3,7\text{mJ/m}^2$). Par convention, le premier terme de l'addition correspond à l'énergie dispersive et le second à l'énergie polaire.

Dans le cas d'une monocouche d'octadécyltrichlorosilane, l'énergie obtenue est de $\gamma_s=20,3=19,7+0,6\text{mJ/m}^2$, valeur proche de la tension critique de Zisman. Ces deux méthodes restent comparables lorsque la composante polaire est faible. En effet, la méthode de Zisman ne tient pas compte de cette composante polaire.

Nous voyons ainsi que les deux méthodes donnent des résultats comparables, bien que la base théorique ne soit pas rigoureusement identique dans les deux cas. En fait, la méthode de Zisman est parfaitement adaptée et plus précise (incertitude de l'ordre de $\pm 0,5\text{mJ/m}^2$) pour des surfaces de faible tension de surface (inférieure à 23mJ/m^2). La méthode d'Owens-Wendt quant à elle, permet de mesurer des tensions plus élevées avec la décomposition des contributions dispersive et polaire, mais la précision est moindre (incertitude de l'ordre de $\pm 3\text{mJ/m}^2$).

2.2 ellipsométrie

L'ellipsomètre, instrument datant de 1945, permet de mesurer simplement l'épaisseur de films très minces de quelques nanomètres. Cette épaisseur nous donne une estimation de la qualité du film réalisé. En effet, en comparant l'épaisseur du film mesuré avec la longueur de la molécule calculée par exemple avec le logiciel d'optimisation de la géométrie des molécules MOPAC¹⁰, nous pouvons savoir si le film est composé plutôt de molécules verticales à la surface ou de molécules placées de façon désordonnée.

Le principe de base de l'ellipsomètre est présenté à la figure 2.6. Une source laser hélium-néon, de longueur d'onde 632,8nm, émet une lumière monochromatique non polarisée. Après polarisation, le faisceau de quelques mm² se réfléchit sur le substrat à analyser. La réflexion sur la monocouche transforme la polarisation plane en polarisation elliptique. Puis le compensateur convertit de nouveau le faisceau en polarisation plane, afin de pouvoir être étudié par l'analyseur. En effet, l'analyseur est tourné de manière à ce que le détecteur ne reçoive plus d'énergie. Une fois l'extinction obtenue, en fonction de l'angle de l'analyseur et du polariseur, on remonte à l'épaisseur optique du film.

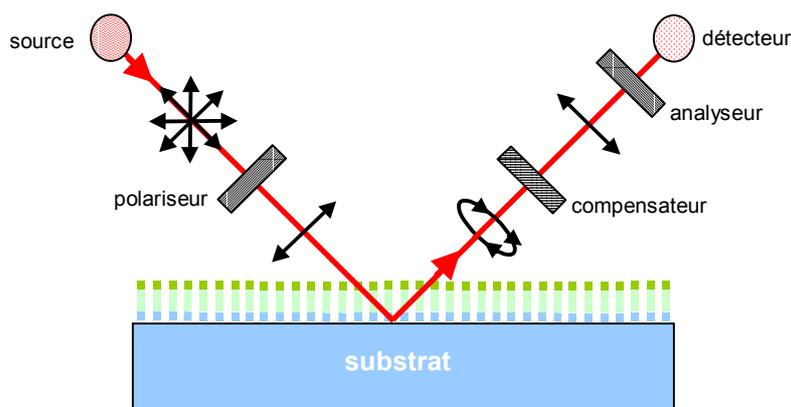


figure 2.6 : schéma du principe de l'ellipsomètre. La source émet une onde qui est polarisée linéairement avant d'arriver sur la surface. Après réflexion, l'onde est polarisée elliptiquement. Le compensateur donne de nouveau une onde polarisée linéairement. La différence d'angle entre les deux polarisations linéaires permet de remonter à l'épaisseur optique du film.

Pour nos mesures, nous avons utilisé l'ellipsomètre *Plasmos SD 2300* de l'*Institut Curie* à Paris, avec un faisceau arrivant à 70° sur la surface. Ensuite, pour accéder à l'épaisseur du film, il nous faut connaître l'indice optique de ce film. Nous avons pris $n=1,5$ en supposant le matériau isotrope et homogène, en accord avec *Parikh et al.*¹¹, qui se basent sur l'indice du polyéthylène massif $n=1,49$ à $1,53$. Cette valeur sera également utilisée pour les monocouches constituées de groupements aromatiques. L'influence de ces groupements sur l'indice de la monocouche est négligeable^{23,12,13,42}. Nous le vérifierons en calculant cet indice avec la mesure de capacité (voir paragraphe 2.6.2). De plus, lors de la mesure nous devons connaître au préalable les caractéristiques

optiques du substrat, et de l'oxyde natif sur le silicium. Nous prenons pour le substrat en silicium l'indice complexe $n=3,865-0,02i$ valeur semblable de celle de *D. F. S. Petri et al.*¹⁴. L'épaisseur d'oxyde de référence est mesurée sur un même substrat fraîchement nettoyé. Cette valeur est obtenue en prenant comme indice du SiO_2 $n=1,47$ en accord avec *Petri et al.*¹⁴. La valeur de la mesure retenue est obtenue en faisant la moyenne sur 16 points de mesure, ce qui nous donne de plus la valeur de l'incertitude statistique. Nous retiendrons généralement une incertitude sur cette mesure de $\pm 2\text{\AA}$.

Cette technique est utilisée systématiquement sur l'ensemble des échantillons synthétisés. Nous comparons cette épaisseur mesurée à la longueur de la molécule greffée, calculée à l'aide du logiciel MOPAC¹⁰. Ceci permet de connaître si le film est ordonné ou désordonné.

2.3 spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge demeure l'outil de prédilection pour l'analyse chimique. Elle permet d'analyser des échantillons sous toutes leurs formes : gaz, liquide, cristaux, poudres ou films minces. Le principe de base repose sur l'excitation par des ondes électromagnétiques polychromatiques, des modes de vibration ou de rotation des liaisons moléculaires d'un échantillon. Chaque mode excité correspond à une longueur d'onde précise. Ainsi, ces modes excités consommant de l'énergie : l'énergie du faisceau réfléchi ou transmis est moins importante pour certaines longueurs d'onde. Cette longueur d'onde peut être associée à un mode de vibration d'une liaison chimique spécifique, ce qui permet ainsi de déterminer la structure chimique de l'échantillon. La spectroscopie infrarouge reste le moyen le plus simple, le plus rapide et souvent le plus fiable pour classer une substance dans une catégorie de composés.

Cette technique non destructive, permet de travailler dans le domaine spectral du moyen infrarouge : le nombre d'onde est compris entre 600 et 4000cm^{-1} , soit la plage de fréquence allant de $1,8 \times 10^{13}\text{Hz}$ à $1,2 \times 10^{14}\text{Hz}$, ou encore une longueur d'onde de 16 à $2,5\mu\text{m}$. C'est dans cette gamme de longueur d'onde que de nombreuses liaisons chimiques sont excitées. L'intérêt porté pour la spectroscopie infrarouge à transformée de *Fourier*, s'explique par la rapidité d'acquisition du spectre. En effet, toutes les fréquences peuvent être traitées en même temps (avantage de *Fellgett*). De plus, la méthode ne nécessite pas de travailler en ultravide comme l'*XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), qui demeure cependant plus sensible. Dans ce travail, nous utilisons le spectroscope infrarouge à transformée de *Fourier* (ou FTIR pour *Fourier Transformer InfraRed*) de chez *Perkin Elmer* modèle *Spectrum 2000*.

Le principe du FTIR repose sur le traitement simultané de l'ensemble du spectre, ceci à l'aide d'un interféromètre de *Michelson* (voir figure 2.7).

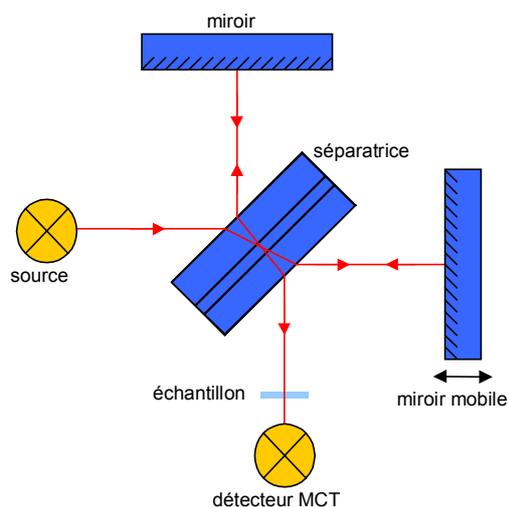


figure 2.7 : principe de l'interféromètre de *Michelson* utilisé par le FTIR.

La lumière émise par la lampe tungstène-halogène de large étendue spectrale, se scinde en deux chemins perpendiculaires lors du passage dans la lame séparatrice en KBr. Puis chaque faisceau se réfléchit sur un miroir, dont l'un est mobile, et se recombine dans la séparatrice pour former un seul faisceau. La différence de phase introduite par le chemin optique différent crée des interférences constructives ou destructives selon la position du miroir mobile et la longueur d'onde. Cet interférogramme passe par l'échantillon pour enfin être recueilli par un détecteur mercure-cadmium-tellurure (MCT) refroidi par azote liquide. L'interférogramme à la sortie de l'échantillon, c'est à dire après absorption dans l'échantillon, est enregistré et analysé par ordinateur. Cet ordinateur fait automatiquement la transformée de *Fourier* de l'interférogramme durant le déplacement du miroir mobile, afin d'obtenir le spectre $I=f(\nu)$ avec ν le nombre d'onde en cm^{-1} .

A la vue du principe de la mesure, un échantillon doit servir de référence pour le spectre. Dans notre cas, le substrat avant le dépôt de la monocouche organique sert de référence (ou *background*). Le spectre obtenu avec la monocouche organique est divisé par le spectre de référence pour donner le spectre propre de la monocouche organique. Plusieurs spectres sont collectés pour être moyennés ce qui permet d'accroître la précision de la mesure et d'augmenter le rapport signal sur bruit, l'incertitude statistique variant en $\frac{1}{\sqrt{N}}$ avec N le nombre de spectres. Nous réalisons entre 200 et 500 spectres pour nos caractérisations, avec une résolution de 4 cm^{-1} .

L'absorption observée dans le spectre provient de l'interaction du champ électrique du faisceau lumineux avec le dipôle électrique de la molécule. L'énergie absorbée fait vibrer ces dipôles. Les principaux modes de vibrations des molécules sont l'élongation symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_a) (figure 2.8).



figure 2.8: principales déformations des liaisons C-H du méthylène, en (a) vibration symétrique (ν_s), en (b) vibration antisymétrique (ν_a).

Il existe d'autres modes de déformation comme les modes de rotation, ainsi que le « *scissoring* » et le « *bending* ». La gamme de fréquence étudiée permet d'observer de nombreux groupes fonctionnels. La plage analysée se décompose en plusieurs zones, sensible chacune à un type de liaison¹⁵ :

- de 3700 à 2300 cm^{-1} les vibrations d'élongation O-H, N-H, C-H.
- de 2300 à 1900 cm^{-1} les vibrations d'élongation des liaisons triples $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{X}\equiv\text{Y}\equiv\text{Z}$
- de 1900 à 1500 cm^{-1} les vibrations d'élongation $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, et les vibrations de déformation N-N
- de 1500 à 600 cm^{-1} région *fingerprint* : les vibrations d'élongation et de déformation sont caractéristiques de la molécule ou du groupe étudié.

Comme nous le verrons, la fréquence d'excitation dépend de l'environnement du groupe fonctionnel étudié. Par exemple, le groupement CH_2 d'une chaîne alkyle n'a pas la même fréquence pour un solide ($\nu_a=2917\text{cm}^{-1}$) que pour un liquide ($\nu_a=2924\text{cm}^{-1}$)^{16,17,18,19}. De même la liaison carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) présente un pic positionné différemment selon qu'il se trouve dans un ester ($\nu=1730-1715\text{cm}^{-1}$) ou dans un acide carboxylique ($\nu_a=1718-1711\text{cm}^{-1}$)²⁰. Pour référence, les spectres de l'ensemble des molécules commercialisées sont présentés dans le *Aldrich Library of FT-IR Spectra* ou sur le site du *NIST (National Institute of Standards and Technology - <http://webbook.nist.gov/chemistry>)*. L'aire du pic d'absorption croît également avec l'augmentation de la quantité de matière, et décroît avec l'angle que forme le champ électrique avec le dipôle excité. Cette dernière propriété est utilisée pour déterminer l'orientation des molécules au sein de la monocouche en utilisant la polarisation du faisceau.

D'un point de vue pratique, l'échantillon à analyser est placé dans un compartiment sous flux d'azote, l'azote ne présentant aucune absorption dans l'infrarouge. Cette méthode permet de minimiser la présence d'eau dans le compartiment. L'eau présente en effet de nombreux pics d'absorption dans le moyen infrarouge. Ces pics demeurent toujours présents sur les spectres, il est très difficile de les faire disparaître.

Plusieurs techniques d'analyses sont adaptables sur le spectroscope. Elles dépendent de l'instrument utilisé. Pour les échantillons liquides, la méthode la plus simple de mise en œuvre, une cellule en NaCl est placée sous le faisceau direct. Pour les substrats, trois techniques sont utilisées : la

réflexion spéculaire, la transmission à l'angle de *Brewster* et le mode ATR (*Attenuated Total Reflexion*).

2.3.1 réflexion spéculaire

La technique la plus naturelle pour étudier une surface sur laquelle sont déposés des molécules, reste la réflexion spéculaire. Ici, le faisceau infrarouge est envoyé en incidence rasante (environ 80° à la normale de la surface) sur l'échantillon (figure 2.9).

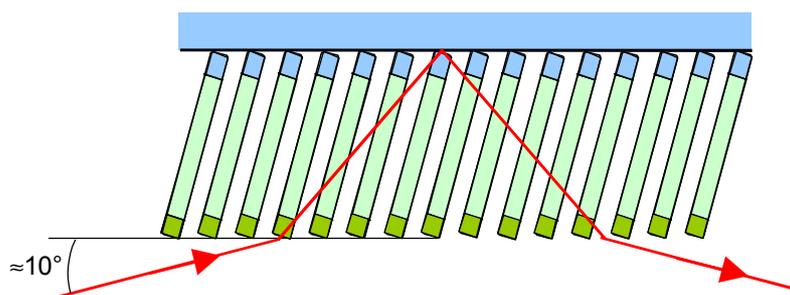


figure 2.9 : principe de la réflexion spéculaire : le faisceau incident se réfléchit sur la surface à incidence rasante. Ici, le substrat se doit d'être réfléchissant (métal).

Cette technique nécessite cependant d'avoir un substrat fortement réfléchissant comme l'or ou l'aluminium. Par exemple, une surface d'or avec une monocouche d'alkylthiol auto-assemblée donne d'excellents résultats. Par contre, pour une monocouche d'alkylsilane sur un substrat de silicium non dégénéré, le silicium absorbe trop de signal et il devient impossible de recueillir suffisamment d'énergie exploitable.

Cette méthode de la réflexion spéculaire est donc bien adaptée à l'étude de molécules greffées sur des substrats métalliques, comme les alkylthiols sur des surfaces d'or²¹, ou des alkylsilanes sur des surfaces d'aluminium²².

2.3.2 transmission à l'angle de *Brewster*

La technique dite à l'angle de *Brewster* repose sur l'utilisation d'un substrat avec ces deux faces polies, sur lesquelles sont déposées les monocouches à étudier. Le faisceau infrarouge vient traverser l'échantillon, ce qui permet ainsi de recueillir le spectre en transmission. Ici, le substrat se doit de laisser passer le faisceau infrarouge. Les surfaces d'or ou d'aluminium ne pourront donc pas être étudiées par cette méthode. Les échantillons de silicium sous réserve d'être peu épais (inférieur à environ $300\mu\text{m}$) et faiblement dopés (environ $100\Omega\cdot\text{cm}$), peuvent être utilisés.

L'échantillon reçoit le signal lumineux à l'angle de *Brewster* afin de minimiser les interférences et ainsi transmettre le maximum d'énergie (figure 2.10). L'angle de *Brewster* pour une surface

d'indice optique n placée dans l'air est donné par $\theta_B = \arctan n$, ce qui correspond pour un substrat de silicium à $\theta_B = 73,7^\circ$.

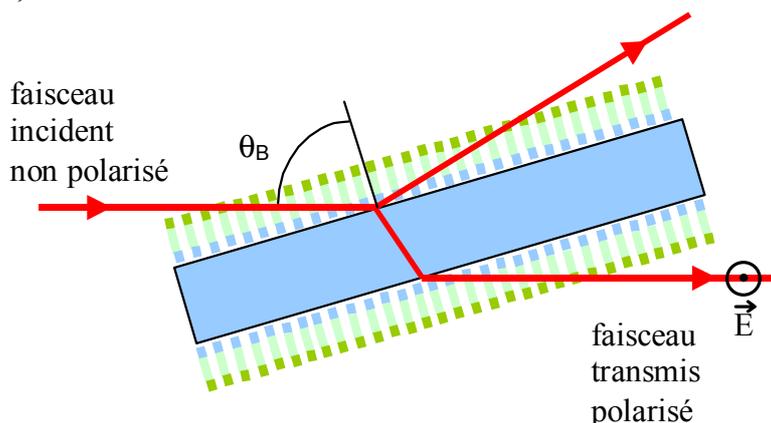


figure 2.10 : principe de la transmission à l'angle de *Brewster* : le faisceau incident arrive sur la surface à l'angle de *Brewster* ce qui permet d'obtenir le maximum de signal traversant l'échantillon.

Cette méthode permet d'étudier les monocouches d'alkylsilanes déposées sur substrat de silicium, sans toutefois présenter une grande sensibilité. Les vibrations les plus absorbantes (comme celles associées aux méthylènes CH_2) apparaîtront sans problème mais les liaisons, telle que la double liaison carbone ($\text{C}=\text{C}$) sortent difficilement. Cette technique comme la réflexion spéculaire permet de travailler entre 4000 et 600cm^{-1} , plage d'émission de la lampe.

2.3.3 ATR (*Attenuated Total Reflexion*)

L'avantage de la méthode ATR repose sur l'amplification du rapport signal sur bruit à l'intérieur d'un cristal de silicium (ou de germanium, oxyde d'aluminium, alliage zinc-germanium...). Ici le faisceau rencontre plusieurs fois l'oxyde de silicium. Cet oxyde absorbe beaucoup entre 1000 et 600cm^{-1} . L'ATR permet donc de travailler entre 4000 et 1000cm^{-1} seulement. Ce cristal est taillé de forme parallélépipédique ($10 \times 5 \times 1,5\text{mm}$). Ici le faisceau incident, grâce à de multiples réflexions à l'intérieur du cristal, rencontre plusieurs fois la monocouche greffée (figure 2.11). Le rapport signal sur bruit est amplifié, la sensibilité devient plus importante. Cette méthode permet de sonder l'interface du cristal, où il y a formation d'une onde évanescente.

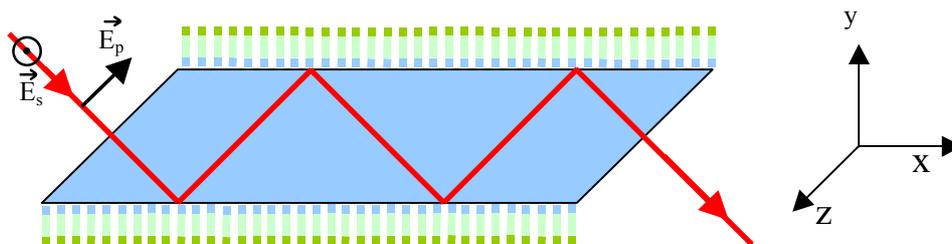


figure 2.11 : principe de la spectroscopie en mode ATR : le faisceau est réfléchi à l'intérieur d'un cristal rencontrant ainsi plusieurs fois la monocouche à analyser. Le rapport signal sur bruit est donc plus important.

De plus, cette technique permet d'estimer l'angle d'inclinaison des molécules. En effet, selon la polarisation du faisceau (s si le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence et p si le champ électrique est parallèle), l'énergie absorbée par la monocouche sera différente, ce qui permet de définir le ratio dichroïque comme :

$$D = \frac{A_s}{A_p} \quad (2.14)$$

où A_s est l'aire du pic considéré en polarisation s et A_p en polarisation p . Le pic souvent utilisé pour ce genre d'estimation demeure le pic associé au groupement méthylène (CH_2). Le mode d'étirement antisymétrique (situé à 2918cm^{-1}) présente le double avantage d'apparaître facilement et d'être présent dans de nombreuses molécules étudiées. Cette vibration méthylène est perpendiculaire à l'axe de la molécule étendue (conformation *all trans*). La valeur de D dépend directement de l'inclinaison des molécules greffées par rapport à la normale du substrat. *Tillman et al.*²³ expriment ce ratio sous la forme :

$$D = \frac{A_y}{A_z + A_x} \quad (2.15)$$

avec A l'absorbance due au champ électrique des ondes évanescentes pour chaque direction. Ces absorbances dans un cristal d'ATR s'expriment selon *Tillman et al.* comme :

$$\begin{aligned} A_z &= M^2 E_z^2 \cos^2 \theta \\ A_x &= \frac{1}{2} M^2 E_x^2 \sin^2 \theta \\ A_y &= \frac{1}{2} M^2 E_y^2 \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (2.16)$$

avec M le moment dipolaire excité, θ l'angle entre ce moment et la normale de la surface ($0 < \theta < 90$), et E_x , E_y , E_z les champs électriques des ondes évanescentes. Les expressions un peu lourdes de ces champs électriques nous sont données par *Haller et Rice*²⁴ :

$$\begin{aligned} E_y &= \frac{2 \cos \alpha}{\sqrt{1 - \frac{n_3}{n_1}}} \\ E_x &= \frac{2 \cos \alpha \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2} \sqrt{\left(1 + \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right) \sin^2 \alpha - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2}} \\ E_z &= \frac{2 \cos \alpha \sin \alpha \left(\frac{n_3}{n_2}\right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2} \sqrt{\left(1 + \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right) \sin^2 \alpha - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

avec α l'angle d'incidence ($\alpha=45^\circ$), n_1 l'indice de réfraction du cristal (ici du silicium $n_1=3,4$), n_2 l'indice de la couche ($n_2=1,5$) et n_3 l'indice de l'air ($n_3=1$). Ces valeurs donnent dans notre cas, $E_x = 1,41$, $E_y = 1,48$, et $E_z = 0,69$. Ainsi, le ratio dichroïque s'exprime uniquement en fonction de

θ . La dépendance de cet angle avec D est donnée par la figure 2.12. Il est proche de ce qu'avaient obtenu *Tillman et al.*²² dans le cas d'un cristal d'oxyde d'aluminium.

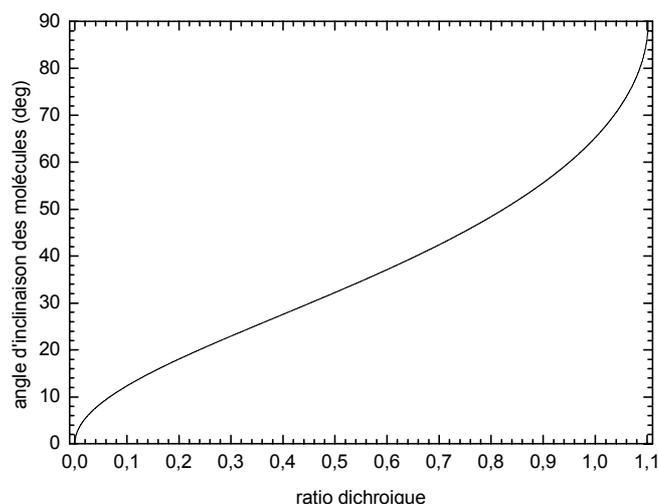


figure 2.12 : variation du ratio dichroïque avec l'angle d'inclinaison du dipôle excité par rapport à la normale d'une surface de silicium (θ). Pour un dipôle perpendiculaire à la molécule (cas du méthylène CH_2 dans une chaîne alkyle *all-trans*), cet angle correspond à l'inclinaison de la molécule par rapport à la surface de silicium.

L'angle d'inclinaison du dipôle avec la surface s'obtient dans notre cas grâce à la relation :

$$\theta = \arctan \sqrt{\frac{2E_z^2}{\frac{E_y^2}{D} - E_x^2}} \quad (2.18)$$

Dans le cas du méthylène, ce dipôle étant perpendiculaire à la molécule (voir figure 2.8), cet angle correspond à l'inclinaison de la molécule par rapport à la surface de silicium.

Cette technique de l'ATR qui demeure la plus sensible, sert essentiellement à détecter la présence ou non des différents modes de vibrations caractéristiques des molécules, pour valider le greffage, ainsi que les modifications chimiques de la monocouche. Elle nous donne également une estimation de l'angle d'inclinaison des molécules et donc de la densité surfacique de la monocouche greffée. C'est cette technique que nous utiliserons préférentiellement dans la suite de notre travail.

2.4 microscopie à sonde locale

Au début des années 80, une nouvelle génération de microscope a vu le jour^{25,26}. Elle est basée sur un concept révolutionnaire : elle repose sur l'interaction d'une pointe et d'une surface. Cette pointe très fine, le rayon de courbure est de l'ordre de quelques nanomètres, vient survoler la surface à étudier à quelques dizaines voir quelques angströms de la surface. De cette interaction de la pointe avec la surface, on obtient une topographie de la surface. Dans certains cas, il est même possible

d'accéder à la résolution atomique, c'est à dire une résolution inférieure au nanomètre. Ces caractéristiques hors normes ainsi que la facilité de mise en œuvre, expliquent la forte implantation de ces appareils dans l'industrie et le monde de la recherche. De plus, ces instruments peuvent non seulement imager la surface mais également la modifier. Il est ainsi possible de déplacer des atomes un à un sur une surface²⁷, ou également de fabriquer des objets nanométriques comme des fils de quelques nanomètres par lithographie²⁸.

Le principe général de fonctionnement des microscopes à sonde locale est présenté à la figure 2.13.

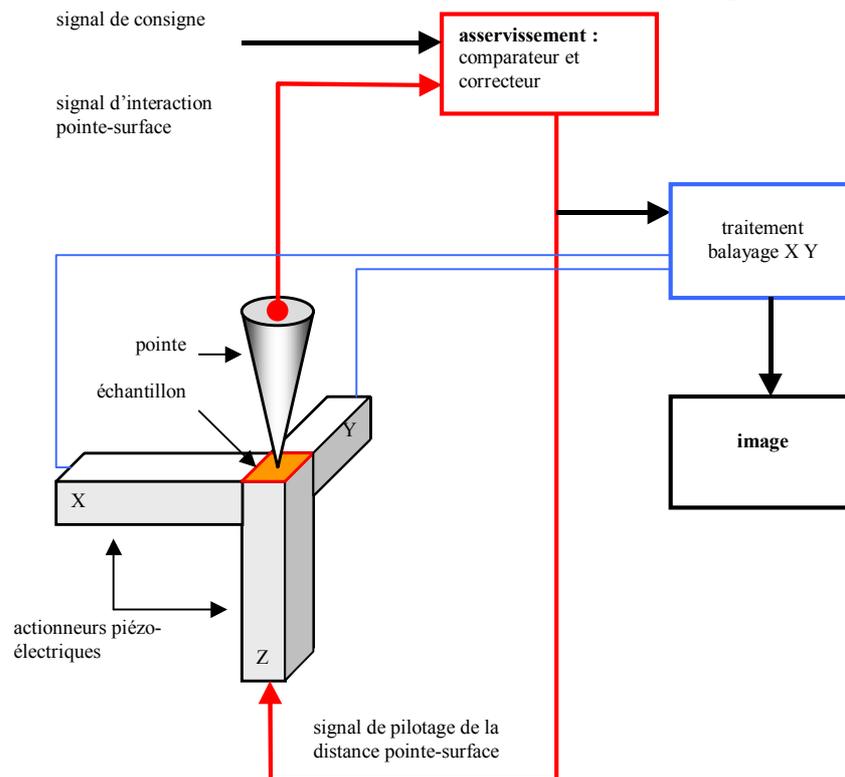


figure 2.13 : principe général de fonctionnement d'un microscope à sonde locale.

Deux tubes piézo-électriques (notés X et Y) déplacent la surface à étudier dans le plan horizontal, permettant ainsi à la pointe de balayer toute la surface. Ceci nous donne une image de la surface de 15 sur 15 micromètres à 10 sur 10 nanomètres. En début de mesure, l'utilisateur impose un signal de consigne qui vient contrôler la distance pointe-surface. Le comparateur reçoit en permanence l'état de cette distance et peut ainsi corriger cette distance par l'intermédiaire du troisième tube piézo-électrique. Durant toute la mesure, la consigne fixée est ajustée en continu en jouant sur la hauteur z de l'échantillon. Il suffit ensuite de récolter les trois coordonnées (X, Y, Z) associées à chaque tube piézo-électrique, ceci à chaque instant, afin d'obtenir une image tridimensionnelle de la surface. Généralement, cette image est présentée en échelle de couleur, les zones les plus sombres étant les plus basses, et les plus claires les plus hautes.

La clé de fonctionnement de ce type d'appareil repose sur l'interaction pointe-surface. Cette interaction peut être de plusieurs types, et c'est le type d'interaction qui conditionne le type de

microscopie. Lorsque l'on vient faire osciller cette pointe près de la surface, la pointe ressent la présence de la surface par l'intermédiaire des forces à courte portée notamment la force de *Van der Waals* : c'est le microscope à force atomique (ou *Atomic Force Microscopy*, AFM voir 2.4.1). Il est possible également de venir mettre en contact la pointe avec la surface : c'est l'AFM en mode contact. Si l'on vient mesurer le courant tunnel entre la pointe et la surface, nous utilisons un microscope à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM voir 2.4.2). Ce sont les deux types de microscope que nous avons utilisés, et que nous présenterons plus en détail. Cependant, la force magnétique entre la pointe et la surface peut également être mesurée, et donner une topographie magnétique de l'échantillon : *Magnetic Force Microscopy*. Dans le cas de l'AFM oscillant, il est possible de mesurer la phase d'oscillation ce qui peut apporter des informations complémentaires : *Phase Detection Microscopy* (PDM). Il est aussi possible d'appliquer une tension entre la pointe et la surface, et de regarder la déviation de la pointe chargée sur les charges de la surface : c'est l'*Electrostatic Force Microscopy* (EFM), ou de mesurer la capacité : c'est le *Scanning Capacitance Microscopy* (ECM).

Dans tous les cas, l'appareil de base demeure le même. Seule la tête qui porte la pointe est changée pour donner les différents types de microscope. L'appareillage que nous utilisons, le *NanoScope IIIa* (voir figure 2.14), provient de chez *Digital Instruments*. Cet appareillage est relié à un contrôleur, lui même connecté à un ordinateur qui recueille et traite l'image en temps réel.

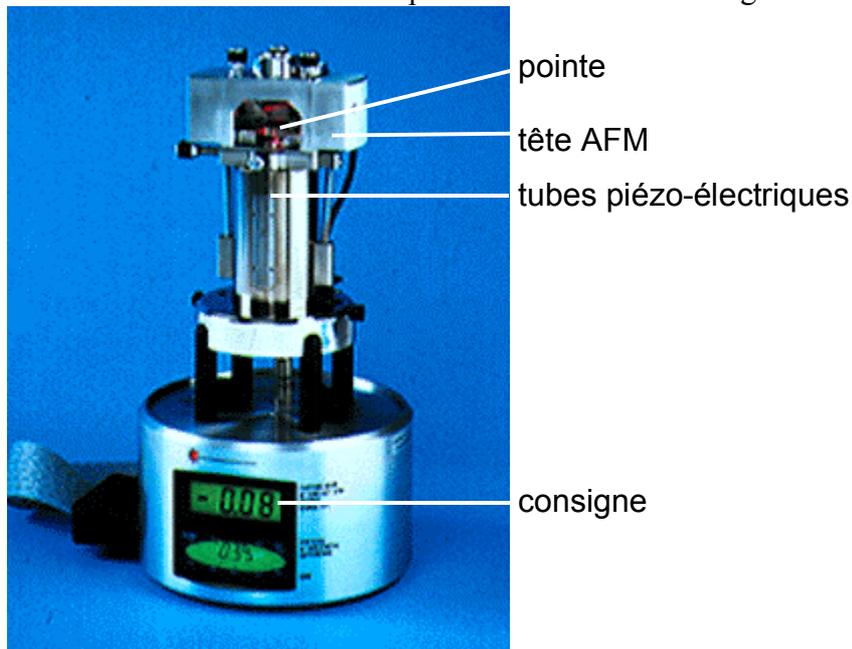


figure 2.14 : photographie du *NanoScope IIIa*, de *Digital Instruments* (www.di.com). Ici le *NanoScope* est en configuration AFM.

Il est important de noter que l'interprétation des images obtenues est parfois délicate. En effet, ce système peut présenter des artefacts de mesure. Le plus répandu est la convolution de la forme de la pointe avec la surface. En effet, si la surface présente des variations topographiques plus petites que la pointe, c'est en quelque sorte la surface qui image la pointe. De même, les tubes piézo-électriques

peuvent présenter des effets d'hystérésis lors du déplacement. Ils sont très sensibles aux vibrations, aux variations de température et de pression, ainsi qu'aux ondes mécaniques et acoustiques ; d'où la nécessité de prendre des précautions expérimentales afin d'éviter ces perturbations.

Nous allons maintenant présenter les deux types de microscopes à sondes locales les plus utilisés : l'AFM et le STM.

2.4.1 le microscope à force atomique (AFM) en mode *tapping*

L'AFM est un instrument récent. Il fut inventé en 1986 par *Binnig, Rohrer et Gerber*^{29,30}. Le principe consiste à faire osciller une pointe près de la surface de l'échantillon. Lorsque cette pointe interagit avec la surface, par l'intermédiaire des forces de *Van der Waals*, l'amplitude de vibration peut diminuer ou augmenter. En mesurant les variations de cette amplitude, il est possible d'obtenir une image de la topographie de l'échantillon.

La pointe utilisée possède un rayon de courbure très petit (inférieure à 10nm) pour obtenir une bonne résolution. En effet, la résolution de l'appareil est de l'ordre de grandeur de ce rayon de courbure. Cette pointe est montée sur un levier fixé sur un support. Un tube piézo-électrique excite à une fréquence donnée le système pointe-levier (généralement autour de 300kHz).

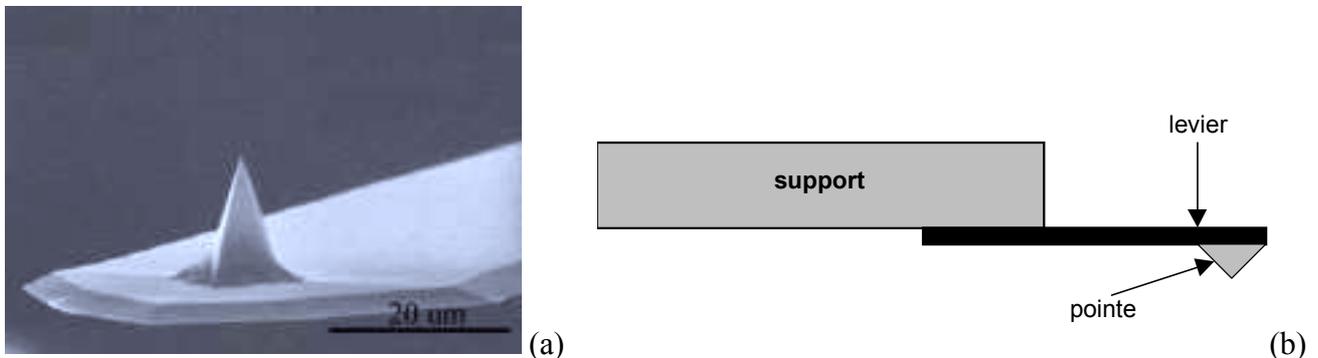


figure 2.15 : pointe utilisée en AFM mode « *tapping* ». (a) image en microscopie électronique de la pointe sur le levier. (b) schéma de l'ensemble support-pointe.

Pour détecter l'amplitude d'oscillation de la pointe, une diode laser envoie un faisceau lumineux qui vient se réfléchir à l'extrémité du levier (là où l'oscillation est la plus importante) pour ensuite être recueillie par un détecteur (voir figure 2.16). L'appareil peut ainsi connaître en temps réel la position de la pointe.

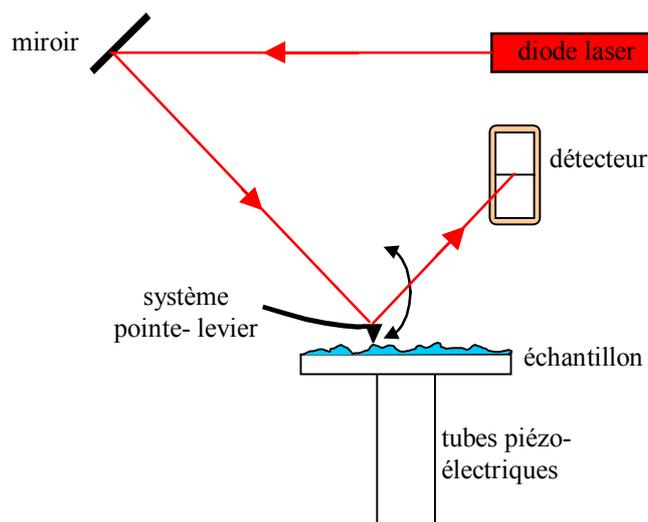


figure 2.16 : schéma de détection de l'oscillation de la pointe à l'aide d'une diode laser, qui vient se réfléchir sur l'extrémité du levier.

Le *setpoint* est fixé par l'utilisateur. C'est la consigne qui fixe l'amplitude de vibration de la pointe (en général entre 50 à 90% de l'amplitude de l'oscillation libre, c'est à dire loin de la surface). Cette amplitude est mesurée grâce au détecteur. Par contre, dès que les forces à courte portée dues à la présence de la surface diminuent cette amplitude de vibration, l'échantillon descend légèrement afin de retrouver l'amplitude d'oscillation de la pointe donnée en consigne. En mesurant ce déplacement vertical en fonction de la position dans le plan, on peut ainsi obtenir la topographie de la surface.

Il faut noter que les interactions entre la pointe et la surface peuvent être nombreuses³¹. Toutes les forces citées ci-après contribuent à l'image obtenue de la surface. Il faut donc toujours en tenir compte. Elles se décomposent en deux catégories : les forces à courte portée (inférieure à 10nm) et longue portée (supérieure à 10nm).

Les forces à courte portée sont :

- forces d'origine quantique, force répulsive (électron-électron) qui empêche la pointe de pénétrer la surface selon le principe d'exclusion de *Pauli*.
- formation de liaison entre la pointe et la surface, notamment des liaisons hydrogène attractives
- force de friction qui tend à tordre la pointe
- déformation élastique et plastique de l'échantillon suite aux fortes interactions avec la pointe

Les forces à longue portée, citons :

- les forces d'origine électromagnétique (polarisation) , et de *Van der Waals*
- les forces capillaires, l'eau naturellement présente à la surface peut modifier l'image obtenue

En tenant compte de tous ces paramètres et avec un peu d'expérience, il devient possible d'avoir rapidement une image de la surface de l'échantillon.

2.4.2 le microscope à effet tunnel (STM)

Premier microscope à champ proche, inventé en 1982 par *Binnig et Rohrer*^{25,26}, ce qui leur valut le prix Nobel en 1987, le STM mesure en fait le courant tunnel entre la pointe et l'échantillon soumis à une tension de l'ordre du volt. La condition d'utilisation de ce microscope est d'avoir une surface conductrice, ce qui n'est pas le cas de la plupart de nos échantillons, excepté les monocouches d'alkylthiols déposées sur de l'or.

L'effet tunnel est l'une des prédictions les plus étonnantes de la mécanique quantique. En mécanique classique, une particule possédant une énergie inférieure à l'énergie d'une barrière reste indéfiniment du côté de la barrière où elle se situe initialement. En revanche, en mécanique quantique la fonction d'onde associée à la particule décroît exponentiellement avec la distance à l'intérieure de la barrière d'énergie. Il en résulte que la particule a une certaine probabilité de franchir cette barrière, même si son énergie est inférieure à l'énergie de barrière. En effet, lorsque l'épaisseur de la barrière est très faible, les fonctions d'onde à gauche et à droite dans la barrière se recouvrent, la probabilité de transfert devient non nulle. Il existe donc une probabilité faible que la particule franchisse cette barrière de potentiel.

Le courant tunnel (I), entre la pointe et la surface, décroît exponentiellement selon la relation :

$$I = I_0 \exp(-2kz) \quad (2.19)$$

avec z la distance pointe-surface, k le facteur de décroissance de la fonction d'onde (de l'ordre de 1\AA^{-1} dans le vide ou l'air). Après avoir fixé une tension de travail (ou *tip bias*), l'utilisateur fixe la consigne : c'est le courant tunnel (de l'ordre du picoampère). Donc, durant la mesure, le courant pointe-surface est mesuré, et il est comparé à celui donné en consigne. La hauteur de l'échantillon est ajustée de manière à toujours conserver cette valeur de courant donnée en consigne par l'utilisateur.

La résolution de cet instrument dépend une fois de plus de la qualité de la pointe. Les pointes sont obtenues en coupant des fils en platine-iridium ($\text{Pt}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}$). Le rayon de courbure reste de l'ordre de 500nm. Ce rayon est plus élevé que les pointes pour l'AFM par exemple, mais ici seulement les quelques atomes les plus proches de la surface contribuent à la conduction (voir figure 2.17). Il est ainsi possible d'accéder à la résolution atomique.

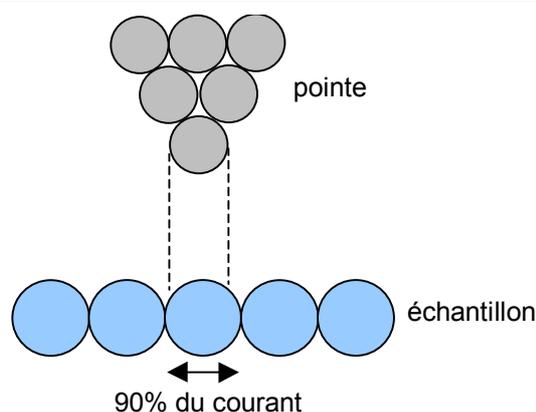


figure 2.17 : schéma idéal d'interaction entre la surface et l'échantillon. En théorie, l'atome situé au bout de la pointe transmet 90% du courant tunnel³².

L'interprétation de l'image obtenue par STM nécessite une fois de plus un peu de prudence. Cette technique sonde en fait la densité d'état. L'image obtenue est donc une image « électronique » plutôt que topographique de la surface de l'échantillon. Encore une fois, de la prudence et de l'expérience sont nécessaires à l'interprétation de ces images.

2.5 diffraction des rayons X

Les rayons X découverts en 1895 par *W. Roentgen* (1845-1923) sont des ondes électromagnétiques de longueurs d'onde très courtes : de l'ordre de 0,1nm. Sachant de plus, que l'espacement des atomes dans un solide est d'environ 0,1nm ; *Max von Laue* (1879-1960) suggéra vers 1913 que la disposition régulière des atomes de cristal peut servir de réseau tridimensionnel pour diffracter les rayons X. La diffraction repose sur le comportement ondulatoire de la lumière. Par exemple, si on interpose un objet opaque entre une source lumineuse et un écran, le contraste créé par l'objet et la partie éclairée n'est pas net. En examinant attentivement cette région floue sur l'écran, on observe une succession de raies claires et sombres. Les raies sombres forment les pics de diffraction.

La diffraction X est un outil puissant pour étudier la structure et l'organisation d'un échantillon. Pour nos films d'épaisseurs moléculaires, dans le cas de la diffraction en incidente rasante, la position du pic nous renseigne sur la distance entre les molécules et donc sur l'aire qu'occupe une molécule. La largeur à demi-hauteur nous donne la longueur de cohérence (distance moyenne sur laquelle l'ordre est respecté). L'intensité permet de connaître la densité électronique dans la cellule élémentaire. Une étude en faisant varier l'angle d'incidence de faisceau de rayon X sur la surface, permet une analyse en profondeur. Dans notre cas, nous obtiendrons ainsi l'inclinaison des molécules par rapport à la normale de la surface.

Les mesures de diffraction ont été réalisées au *LURE*, avec l'aide de *Michel Goldmann* et de *Philippe Fontaine*, travaillant tous deux sur la ligne *D41B* de l'anneau *DCI* du *LURE* à Orsay. Le schéma du dispositif expérimental tiré de la thèse de *Philippe Fontaine*³³, est présenté à la figure 2.18.

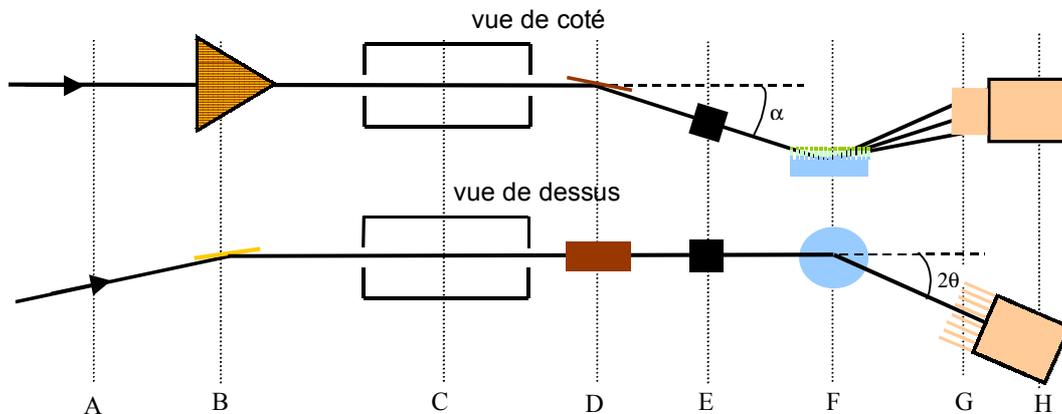


figure 2.18 : schéma du dispositif expérimental de diffraction X en incidence rasante sur la ligne *D41B* de l'anneau *DCI* du *LURE* à Orsay. A : source de rayon X, B : monochromateur, C : fentes en entrée, D : miroir, E : moniteur, F : échantillon, G : fentes de *Soller*, H : détecteur

La **source de rayon X (A)** utilisée est un synchrotron. Elle est produite par l'accélération de particules chargées (des positrons dans notre cas, ce sont des électrons de charge positive) dans un anneau sous vide. Grâce à la courbure de l'anneau, où grâce à des aimants faisant osciller leur trajectoire, ces particules subissent des accélérations. Comme toute particule chargée soumise à une accélération, les positrons émettent un rayonnement électromagnétique dans un spectre très large, composé essentiellement de rayonnement X. Ce faisceau arrive sur l'échantillon en incidence rasante, l'onde évanescente qui est créée est diffractée par la monocouche. La faible intensité de cette onde évanescente et le faible nombre de centres diffusants réduisent la quantité de photons diffractés. Ceci explique l'utilisation du synchrotron comme source de rayons X.

Afin d'obtenir un faisceau composé d'une unique longueur d'onde du spectre, il passe par le **monochromateur (B)**. Il est constitué d'une surface de germanium courbée {111} afin de focaliser le faisceau, le tout placé sous vide. La géométrie du cristal permet de sélectionner une longueur d'onde précise à l'aide des conditions de *Bragg*. Ici, la longueur d'onde utilisée est de 1,488Å.

Les **fentes en entrée (C)** permettent de définir la forme du faisceau incident et d'éliminer les vecteurs d'onde non désirés issus des imperfections optiques. Ensuite, le **miroir (D)** en verre borosilicate permet d'incliner le faisceau vers l'échantillon. Ce miroir peut être déplacé par translation et par rotation afin de sélectionner une partie du faisceau ainsi que l'angle d'incidence sur la surface à étudier. L'ensemble formé des fentes et du miroir est placé sous vide pour éviter la diffusion des rayons X par l'air.

Le **moniteur** (*E*) mesure l'intensité du faisceau avant la diffraction, ceci afin de normaliser l'intensité diffractée (*I*) par rapport à l'intensité incidente (I_0). Ce faisceau arrive sur l'**échantillon** (*F*). Dans notre cas, des monocouches organiques auto-assemblées sur silicium, mais des films de *Langmuir* à la surface d'un liquide dans une cuve peuvent être également étudiés. Cet échantillon est placé en atmosphère d'hélium pour éviter la diffusion et l'absorption des rayons X par l'air, dans une enceinte qui laisse passer les rayons X par deux fenêtres en Kapton®.

Afin de sélectionner les photons avec le bon vecteur d'onde, soit le détecteur est placé très loin de l'échantillon, soit on place des plaques rigoureusement parallèles entre elles (appelées les fentes de *Soller*) pour ne laisser passer que les vecteurs d'onde parallèles aux plaques. Les **fentes de Soller** (*G*) plus simples d'utilisation sont préférées. La géométrie des plaques impose l'incertitude sur le vecteur de diffusion. Dans notre cas, elle vaut $\Delta Q = 0,007 \text{ \AA}^{-1}$. Pour finir, le faisceau est recueilli par le **détecteur** (*H*) à localisation *PSD* (*Position Sensitive Detector*), placé verticalement pour que la position détectée correspondent à l'axe *z*. Pour un angle 2θ , il permet de déterminer la forme de la tige de diffraction pour des angles suivant *z* compris entre 0° et 13° .

Lors de la mesure, le détecteur se déplace dans le plan de l'échantillon et mesure l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Ceci permet d'obtenir le spectre dans le plan : I/I_0 en fonction de Q_{xy} la norme du vecteur de diffusion. Ce dernier est obtenu à partir de l'angle 2θ et à l'aide de la relation suivante :

$$Q_{xy} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2} \quad (2.20)$$

avec λ la longueur d'onde du rayonnement X ($1,488 \text{ \AA}$), et 2θ l'angle auquel l'intensité est mesurée. De même, le détecteur se déplace verticalement pour donner le spectre hors du plan I/I_0 en fonction de Q_z , ce qui permet dans notre cas de déceler éventuellement l'inclinaison des molécules.

Une fois l'acquisition du spectre terminée, des corrections doivent être réalisées avant de pouvoir exploiter ces résultats. Trois corrections sont appliquées : le facteur de polarisation du faisceau pour tenir compte de la polarisation du faisceau issu du synchrotron, le facteur de *Lorentz* qui prend en considération la largeur non nulle de l'anneau de diffraction, et un facteur géométrique (la surface de l'échantillon vue par le détecteur dépend de l'angle 2θ).

Dans le cas de nos monocouches moléculaires, les expériences de STM sur les alkylthiols³⁴ et sur les études par AFM³⁵ de monocouches d'octadécyltrichlorosilanes, montrent un arrangement hexagonal des molécules au sein de la monocouche. Nous utilisons donc un réseau hexagonal pour décrire la structure de nos films (voir figure 2.19).

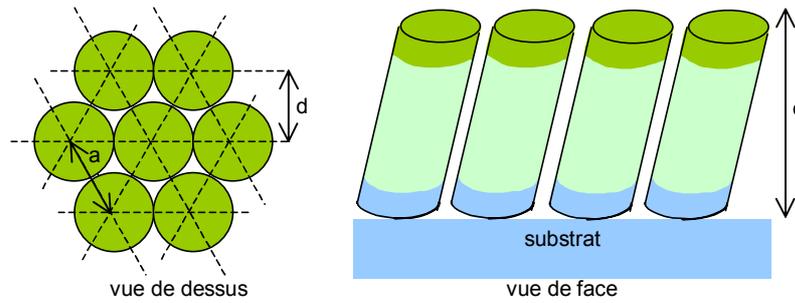


figure 2.19 : réseau hexagonal formé par les molécules du film, avec a le paramètre de maille, d la distance réticulaire, et e l'épaisseur du film.

Le pic de diffraction obtenu dans le plan est ajusté par une gaussienne. Les caractéristiques de la gaussienne qui nous intéressent sont la position du pic (Q_{10}) et la largeur à mi-hauteur (ΔQ). Ces deux valeurs permettent de remonter aux caractéristiques du réseau hexagonal formé par la monocouche : a le paramètre de maille et d la distance réticulaire, ainsi que la longueur de cohérence (l_c distance moyenne où l'ordre hexagonal est conservé) et l'aire occupée par une molécule (A).

$$a = \frac{d}{\sin \frac{\pi}{3}} \quad (2.21)$$

$$d = \frac{2\pi}{Q_{10}} \quad (2.22)$$

$$l_c = \frac{0,88 \times 2\pi}{\Delta Q} \quad (2.23)$$

$$A = a^2 \sin \frac{2\pi}{3} \quad (2.24)$$

Le rayonnement diffracté en dehors du plan, et ceci pour $Q_{xy} = 1,50 \text{ \AA}^{-1}$ position du pic en incidence rasante, permet d'obtenir le pic de *Vineyard* dont la largeur à mi-hauteur (ΔQ_z) est reliée à l'épaisseur du film moléculaire.

$$e = \frac{0,88 \times 2\pi}{\Delta Q_z} \quad (2.25)$$

Cette technique permettra comme nous le verrons de caractériser la structure du film, et de juger des caractéristiques cristallines de nos monocouches.

2.6 mesures électriques

Dans cette étude, nous nous intéresserons aux propriétés électriques des monocouches synthétisées. Ceci nous permettra dans le cadre de l'électronique moléculaire de voir si le système analysé présente des propriétés électriques intéressantes, permettant éventuellement de réaliser des composants organiques à moindre coût. Les monocouches étudiées électriquement seront toujours des alkytrichlorosilanes greffés sur de l'oxyde de silicium (substrat de silicium avec oxyde ou

lamelle de verre). Les caractéristiques électriques étudiées sont la mesure du courant continu, et la mesure de la capacité à travers du film.

2.6.1 mesure de la conductivité au travers du film

Afin de mesurer la conductivité perpendiculaire du film, il est nécessaire de réaliser des contacts métalliques sur notre monocouche pour appliquer la tension (figure 2.20). Pour cela, nous évaporons entre 50 et 300nm d'aluminium sous un vide très poussé (de l'ordre de 10^{-8} torr) à travers un masque. Ce masque permet la formation de plots carrés d'aires comprises entre 10^{-4} cm² (100 x 100µm) à $4 \cdot 10^{-2}$ cm² (2000 x 2000µm). Dans ce cas, nous utilisons l'aluminium bien qu'il présente le désavantage de s'oxyder à l'air. Mais ce métal préserve la qualité isolante du film, en venant se déposer sur le film avec une énergie moins importante que d'autres métaux (Au...), ce qui induit moins de désordre dans la monocouche³⁶. Une fois le dépôt réalisé, l'échantillon est mesuré dans la même journée pour deux raisons : tout d'abord pour éviter d'avoir une formation d'alumine trop importante sur nos plots d'aluminium, ensuite pour limiter l'altération de l'interface organique-métal avec le temps. En effet, cette interface fait l'objet de nombreuses études³⁷. L'interaction entre le métal et le film est de plusieurs ordres. Il peut y avoir formation de liaisons chimiques entre le métal et la monocouche ou diffusion du métal dans le film. Ceci donne lieu à la formation d'une couche interfaciale qui vient détériorer les propriétés électriques du film³⁸.

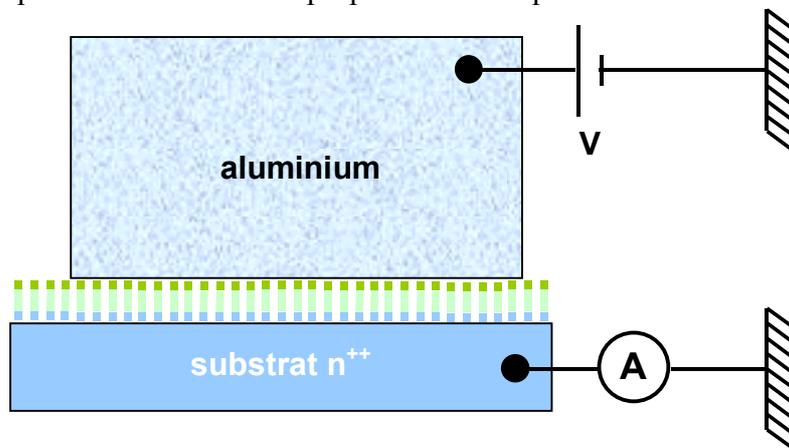


figure 2.20 : principe de la mesure de la conductivité à travers la monocouche, la tension est appliquée sur l'aluminium évaporé sur le film. Le courant est récolté par le substrat fortement dégénéré, et mesuré par l'ampèremètre.

Pour mesurer le courant, le substrat est collé sur une plaque de cuivre avec de la laque à l'argent. Pour ce type de mesure, le substrat doit être conducteur. Nous avons utilisé du silicium fortement dopé n, supérieur à 10^{19} cm⁻³, soit une résistivité d'environ 3×10^{-3} Ω.cm. Les contacts sur la plaque de cuivre et sur le plot métallique sont pris à l'aide de micromanipulateurs. Le tout est placé dans une cage de *Faraday*, dans l'obscurité. L'application de la tension et la mesure du courant sont réalisées par un ampèremètre : un *Hewlett-Packard* 4140B.

La mesure, pilotée par ordinateur, est réalisée en deux fois ; tout d'abord de 0 à 1V et ensuite de 0 à -1V pour éviter les effets d'hystérésis à l'origine. Nous ne soumettrons pas notre film à des tensions supérieures à 1V pour éviter le claquage de la structure, ce qui correspond compte tenu de l'épaisseur du film à un champ électrique³³ d'environ $4\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette valeur maximum du champ se retrouve pour les alkylthiols. *Rampi et al.*³⁹ l'estiment à environ $6\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.6.2 capacité du film

Pour mesurer la capacité, nous nous basons sur le montage décrit à la figure 2.20. Ici, la tension efficace appliquée est sinusoïdale d'amplitude 20mV et de fréquence 1MHz. Elle est fournie par un analyseur d'impédance *4274A LCR meter de Hewlett Packard*. A cette tension sinusoïdale, l'analyseur ajoute une composante continue que l'on fait varier entre -1V à 1V. La capacité est finalement mesurée par l'analyseur.

La capacité mesurée est constante entre +1 et -1V, la valeur retenue sera la moyenne des mesures entre ces deux tensions. Cette capacité mesurée tient compte de la capacité de l'oxyde de silicium, de l'oxyde d'aluminium éventuel, de la capacité de *Debye* du semi-conducteur ainsi que la capacité de la monocouche⁴⁰:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{couche}}} + \frac{1}{C_{\text{oxyde}}} + \frac{1}{C_{\text{debye}}} \quad (2.26)$$

avec $C_{\text{oxyde}} \approx 3,1 \pm 1,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (oxyde de 2nm et avec $\epsilon_r = 3,9$), et $C_{\text{debye}} \approx 8 \pm 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (dopage de 10^{19}cm^{-3}). La capacité de l'oxyde est calculée également, en mesurant la capacité pour différentes longueurs d'alkyltrichlorosilanes, et en traçant l'inverse de la capacité mesurée, en fonction de la longueur de la molécule⁴¹. L'extrapolation pour une épaisseur nulle permet de connaître la capacité apportée par l'oxyde.

De plus, la mesure d'épaisseur optique de l'ellipsomètre *K* peut être couplée à la valeur de la capacité pour déterminer l'épaisseur e et l'indice de réfraction n du film⁴². Cette méthode repose sur l'hypothèse que l'indice de réfraction pour les fréquences de l'ordre du mégahertz et l'indice de réfraction pour les fréquences optiques sont les mêmes, ce qui n'est pas forcément le cas. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} C &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} \\ K &= ne \\ n &= \sqrt{\epsilon_r} \end{aligned} \quad (2.27)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, et ϵ_r la permittivité relative de la monocouche.

Les équations (2.27) nous donnent l'épaisseur, et l'indice du film en fonction de l'épaisseur optique et de la capacité.

$$\begin{aligned} e &= \left(\frac{\varepsilon_0 K^2}{C} \right)^{\frac{1}{3}} \\ n &= \left(\frac{KC}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \tag{2.28}$$

Cette méthode permet donc d'obtenir à la fois l'indice de réfraction du film et l'épaisseur.

2.7 conclusion

Nous avons analysé dans ce chapitre différentes méthodes expérimentales adaptées à l'étude de films monomoléculaires. Tout d'abord, nous avons présenté deux méthodes de mesure de la tension de surface, en justifiant d'un point de vue théorique les relations utilisées. Cette tension de surface nous donne une estimation macroscopique de la qualité du film, mais reste toutefois insuffisante pour conclure. L'ellipsométrie quant à elle permet de mesurer l'épaisseur du film greffé, valeur importante pour juger de la qualité du greffage. La spectroscopie infrarouge apporte une information qualitative sur le film et quantitative dans certains cas. Elle permet de détecter la présence de liaisons chimiques et donc la présence de la molécule greffée sur la surface, et également de suivre les modifications chimiques réalisées sur ces molécules. De plus, la position des pics étant sensible à l'environnement, nous pouvons avoir une estimation sur le degré d'organisation dans le film. L'information quantitative provient de l'aire des pics, mais cette aire dépend de l'orientation de la molécule et des conditions expérimentales (intensité de la lampe, taille du cristal d'ATR, position de l'échantillon), ce qui rend les interprétations délicates dans ce cas. Toutefois, ces trois techniques associées permettent d'obtenir avec un bon degré de certitude l'état structural du film monomoléculaire.

La microscopie à sonde locale donne une topographie du film à l'échelle du nanomètre. Cette technique donne accès aux hétérogénéités du film à l'échelle nanométrique, alors que les précédentes techniques sont macroscopiques. Il est ainsi possible de distinguer le film homogène du film hétérogène (film à plusieurs composants⁴³, film incomplet), ou dans certains cas atteindre la résolution atomique : ce qui est obtenu par AFM sur des films monomoléculaires sous certaines conditions³⁵. La dernière technique, à savoir la diffraction X, nous donne l'orientation, l'aire par molécule et la longueur de cohérence (portée de l'ordre). Le film est ainsi parfaitement connu d'un point de vue structural. Mais malheureusement, la source de rayon X doit être importante ce qui nécessite un équipement très lourd (synchrotron). C'est pourquoi, cette technique n'a pas été utilisée systématiquement sur nos films.

Ces monocouches sont également caractérisées électriquement : conductivité DC, et capacité. Les propriétés électriques des monocouches sont à relier, comme nous le verrons, aux caractéristiques structurales de celles-ci.

2.8 bibliographie

- ¹ A. Dupré,
Théorie mécanique de la chaleur, **Gauthier Villars**, 369 (1869)
- ² K. L. Mittal,
Contact Angle, Wettability and Adhesion, **VSP**, 20-21 (1993)
- ³ D. R. Lide,
Handbook of Chemistry and Physics, **CRC Press** (1993-1994)
- ⁴ J. B. Brzoska,
Thèse, Université Paris 6 (1993)
- ⁵ F. M. Fowkes,
Journal of Physical Chemistry, **67**, 2538-2541 (1963)
- ⁶ H. L. Sulman,
Trans. Inst. Mining Metall., **39**, 44-204 (1920)
- ⁷ C. Della Volpe, A. Penati, R. Peruzzi, S. Siboni, L. Toniolo, C. Colombo,
Journal of adhesion science and technology, **14(2)**, 273-299 (2000)
- ⁸ C.D. Bain, G.M. Whitesides,
Journal of the American Chemical Society, **110**, 5897-5898 (1988)
- ⁹ W. A. Zisman,
Advances in Chemistry Series, **43**, 1 (1964)
- ¹⁰ MOPAC 93 Copyright Fujitsu,
intégré dans CS Chem3D Pro de CambridgeSoft Coporation, Version 3.5.1 (1996)
- ¹¹ A.N. Parikh, D. L. Allara, I. Ben Azouz, F. Rondelez,
Journal of Physical Chemistry, **98**, 7577-7590 (1994)
- ¹² S. Kato, C. Pac,
Langmuir, **14(9)**, 2372-2377 (1998)
- ¹³ R. Michalitsch, A.E. Kassmi, A. Yassar, P. Lang, F. Garnier,
Journal of Electroanalytical Chemistry, **457**, 129-139 (1998)
- ¹⁴ D.F.S. Petri, G. Wenz, P. Schunk, T. Schimmel,
Langmuir, **15(13)**, 4520-4523 (1999)
- ¹⁵ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh,
Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, **édition Masson** (1997)
- ¹⁶ R.G. Snyder, J.H. Schachtschneide,
Spectrochimica Acta, **19**, 85-116 (1963)

- ¹⁷ R.G. Snyder, S.L. Hsu, S. Krimm,
Spectrochimica Acta, **34A**, 395-406 (1978)
- ¹⁸ R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger,
Journal of Physical Chemistry, **86**, 5145-5150 (1982)
- ¹⁹ I.R. Hill, I.W. Levin,
Journal of Chemical Physics, **70**, 842-851 (1979)
- ²⁰ R. Maoz, J. Sagiv, D. Degenhardt, H. Möhwald, P. Quint,
Supramolecular Science, **2(1)**, 9-24 (1995)
- ²¹ M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey,
Journal of the American Chemical Society, **109**, 3559-3568 (1987)
- ²² N. Tillman, A. Ulman, T.L. Penner,
Langmuir, **5**, 101-111 (1989)
- ²³ N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner,
Journal of the American Chemical Society, **110**, 6136-6144 (1988)
- ²⁴ L. Haller, R. W. Rice,
Journal of Physical Chemistry, **74(25)**, 4386-4393 (1970)
- ²⁵ G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel,
Physical Review Letters, **49**, 57 (1982)
- ²⁶ G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel,
Physical Review Letters, **49**, 120 (1983)
- ²⁷ M.T. Cuberes, R.R. Schlitter, J.K. Gimzewski,
Surface Science, **371(1)** (1997)
- ²⁸ B. Legrand,
Thèse, Université de Lille 1 (2000)
- ²⁹ G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber,
Physical Review Letters, **56**, 930 (1986)
- ³⁰ Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V.B. Elings,
Surface Science Letters, **290**, L688 (1993)
- ³¹ J. V. Davidovits,
Thèse, Université de Paris 6 (1998)
- ³² R. Howland, L. Benatar
A practical guide to scanning probe microscopy, **Park Scientific Instruments** (1997)
<http://www.park.com>

-
- ³³ P. Fontaine,
Thèse, Université de Lille 1 (1995)
- ³⁴ E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber,
Langmuir, **10(11)**, 4103-4108 (1994)
- E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber,
Langmuir, **10(9)**, 2869-2871 (1994)
- ³⁵ K. Kojio, S. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama,
Langmuir, **14(5)**, 971-974 (1998)
- ³⁶ D. Vuillaume,
Materials Research Society Symposium Proceedings, **446**, 79-90 (1997)
- ³⁷ D.R. Jung, A.W. Czanderna,
Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **19(1)**, 1-54 (1994)
- ³⁸ B. Bonello, F. Armand, J.P. Pradeau, H. Perez, B. Perrin, G. Louis,
Journal of Applied Physics, **86(9)**, 4959-4963 (1999)
- ³⁹ M.A. Rampi, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides,
Applied Physics Letters, **72(14)**, 1781-1783 (1998)
- R.E. Holmlin, R. Haag, M.L. Chabynyc, R.F. Ismagilov, A.E. Cohen, A. Terfort, M.A. Rampi,
G.M. Whitesides,
Journal of the American Chemical Society, **123(21)**, 5075-5085 (2001)
- ⁴⁰ J. Collet,
Thèse, Université de Lille1 (1997)
- ⁴¹ C. Boulas,
Thèse, Université de Lille1 (1996)
- ⁴² Z.H. Jin, D.V. Vezenov, Y.W. Lee, J.E. Zull, C.N. Sukeinik, R.F. Savinell,
Langmuir, **10(8)**, 2662-2671 (1994)
- ⁴³ L. Breuil,
Thèse, Université de Lille 1 (2000)

3 Les monocouches fonctionnalisées par greffage direct

Les monocouches fonctionnalisées par des groupements conjugués, ou monocouche σ - π sont constituées d'une part par des chaînes alkyles isolantes (σ), et ensuite par des groupement conjugués riches en liaisons π (cf. figure 3.1).

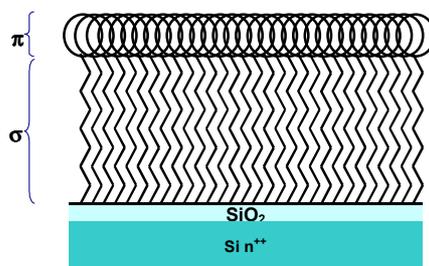


figure 3.1 : présentation schématique des monocouches σ - π . Le film est constitué d'une part, par des chaînes alkyles isolantes (σ) et d'autre part par des groupements riches en liaisons π , d'où leur nom de monocouches σ - π .

Nous allons dans ce chapitre synthétiser directement cette monocouche par un greffage direct d'une molécule possédant déjà la structure σ - π . Cette technique présente l'avantage par rapport à celle développée au chapitre suivant, de rendre cette monocouche plus homogène d'un point de vue structural. La structure est réalisée par silanisation avec des molécules possédant déjà ce groupement aromatique au bout d'une chaîne alkyle. La molécule se doit donc d'avoir à une extrémité en position α , un groupement greffant sur oxyde de silicium (trichlorosilane idéalement, ou triméthoxysilane, triéthoxysilane...). Ensuite, sur l'autre extrémité de cette molécule en position ω , un groupement aromatique doit être présent (phényle, thiophène, anthracène, pyrène...). Ces deux groupements sont reliés par une chaîne alkyle, assez longue (au moins 12 carbones). Ces chaînes interagissent entre elles par l'intermédiaire des forces de *Van der Waals*. Mais les interactions entre liaisons π sont également très importantes (π *stacking*). Ces dernières interactions se révèlent parfois plus *structurantes* que les interactions de *Van der Waals*. Elles imposent parfois l'ordre des molécules¹.

La réalisation de ces films avec ce type de molécule pose le problème de l'encombrement stérique du groupement aromatique. En effet, celui-ci étant beaucoup plus volumineux que la chaîne alkyle, c'est lui qui limitera la compacité de la partie inférieure de la monocouche. De plus, l'espace libre plus important entre chaînes voisines rendra la réticulation (liaisons siloxanes) plus difficile, voire impossible, au niveau des têtes greffantes à la surface de la silice.

Nous pouvons donc nous attendre à une plus grande densité de groupements conjugués en surface, vu que se sont eux qui limitent la densité de molécules greffées. Si ceci est vérifié, les propriétés électriques doivent être améliorées par rapport aux monocouches fonctionnalisées obtenues par

modifications chimiques. Nous devrions obtenir des effets redresseurs plus importants sur de telles structures.

Dans ce chapitre, nous présenterons donc tout d'abord une bibliographie sur le greffage de telles molécules : un groupement conjugué à une extrémité de la molécule, et une tête greffante de type silane de l'autre, le tout relié par une chaîne alkyle. Puis nous présenterons les molécules utilisées dans cette étude, ainsi que le protocole de synthèse des monocouches choisi. Une caractérisation structurale des monocouches sera ensuite réalisée. Nous étudierons les propriétés de mouillage, l'épaisseur du film par ellipsométrie, la topographie de la surface par AFM, et les liaisons présentes par spectroscopie IR. La caractérisation électrique DC, sera réalisée perpendiculairement, et également dans le plan des groupements conjugués.

3.1 bibliographie des monocouches fonctionnalisées par greffage direct

Les travaux sur la réalisation de monocouches fonctionnalisées par greffage de molécules terminées trichlorosilane, triméthoxysilane ou triéthoxysilanes sont peu nombreux. La structure de tels systèmes demeure encore peu étudiée et de ce fait mal comprise. La plupart des articles recensés ici s'intéressent aux modifications chimiques de surface et peu à la structure physique de la monocouche. Ce type de structure a déjà été réalisé en films de *Langmuir-Blodgett*^{2,3}, avec des groupements parfois beaucoup plus volumineux tels que les phtalocyanines⁴, et également avec des molécules terminées thiol greffées sur or^{5,6,7,8}. Les travaux utilisant des silanes pour la réalisation de monocouches fonctionnalisées sont présentés au tableau 3.1.

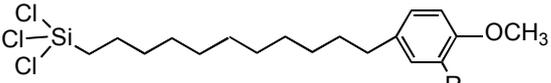
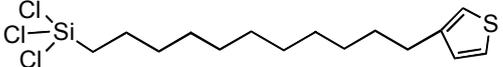
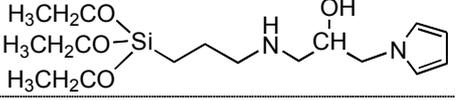
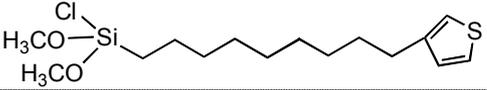
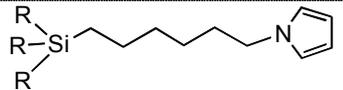
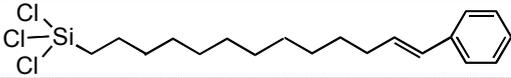
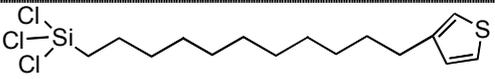
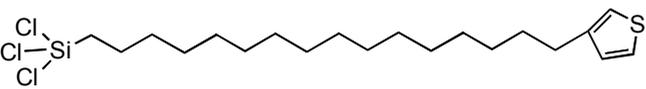
| molécule utilisée | surface | référence |
|--|-----------------------|---------------------------------------|
|  $R=H, Cl$ | Si / SiO ₂ | <i>Zhao et al.</i> ⁹ |
|  | Si / SiO ₂ | <i>Appelhans et al.</i> ¹⁰ |
|  | verre (fibre optique) | <i>Faverolle et al.</i> ¹¹ |
|  | verre | <i>Inaoka et al.</i> ¹² |
|  $R=Cl, OCH_3$ | oxyde de titane | <i>Cossement et al.</i> ¹³ |
|  | synthèse uniquement | <i>Barness et al.</i> ¹⁴ |
|  | ITO | <i>Sullivan et al.</i> ¹⁵ |
|  | (oxyde indium- étain) | |

tableau 3.1 : principales réalisations de monocouches fonctionnalisées avec des silanes répertoriées dans la littérature, avec la surface utilisée pour la formation du film, et la référence de l'article.

Dans ces articles, une partie est consacrée à la synthèse de la molécule. Puis, la structure de la monocouche est étudiée par mesure d'angle de contact, spectroscopie (IR et UV visible), AFM, XPS, ellipsométrie. L'épaisseur du film mesurée par ellipsométrie donne à peu près la longueur de la molécule en position étendue, et donc perpendiculaire au substrat (*Appelhans et al.*¹⁰, et *Sullivan et al.*¹⁵) signe que la monocouche est bien dense. En spectroscopie IR, *Zhao et al.*⁹ trouvent entre 2922 et 2924cm⁻¹ pour la vibration antisymétrique des méthylènes. Comme la molécule greffée ne possède que 11 méthylènes, cette valeur n'est pas surprenante. En effet, nous obtenons un pic à 2924±1cm⁻¹ au paragraphe 4.3.4.1, pour une monocouche sans groupement π de 14 carbones (HETS). En AFM, *Appelhans et al.*¹⁰ obtiennent une surface de la monocouche parfaitement plane, ils en concluent que la monocouche est homogène.

Peu d'articles abordent le problème de l'orientation du groupement conjugué par rapport à la chaîne. *Ito et al.*⁸ ont analysé par XPS et en spectroscopie IR à transformée de *Fourier* en faisceau polarisé, une monocouche de thiol de 13 carbones, fonctionnalisée thiophène. Selon eux, le groupement aromatique se couche sur la surface. De plus, la monocouche demeure bien dense et ordonnée. Ce groupement n'affecte aucunement l'ordre dans la partie inférieure (les chaînes alkyles).

Il semble donc que ce type de molécule permette d'obtenir des monocouches denses et ordonnées. Les molécules selon les mesures d'épaisseurs se greffent à peu près perpendiculairement à la surface. Seul *Zhao et al.* concluent clairement sur ce point en affirmant que le groupement phényle (dans leur cas) ne dérange pas l'arrangement des chaînes alkyles sous-jacentes.

3.2 synthèse à partir d'un triméthoxysilane et d'un trihydroxysilane

3.2.1 présentation des molécules

Pour la réalisation de ces monocouches fonctionnalisées, nous avons utilisé deux molécules différentes, synthétisées toutes deux par l'équipe de *C. Chevrot* à l'université de *Cergy-Pontoise* (voir le schéma de synthèse à l'annexe 1). Elles sont présentées à la figure 3.2.

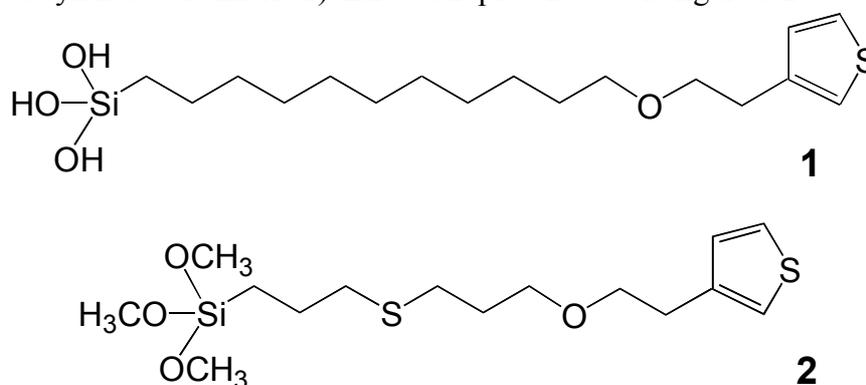


figure 3.2 : les deux molécules étudiées dans ce chapitre menant à des monocouches fonctionnalisées thiophène. La molécule **1** est constituée de 13 méthylènes et un oxygène, le tout terminé par un groupement greffant trihydroxysilane. La molécule **2** est plus courte, elle n'est constituée que de 8 méthylènes, un soufre et un oxygène. Le groupement greffant est dans ce cas un triméthoxysilane.

La molécule **1** est constituée d'un groupement greffant trihydroxysilane (Si(OH)₃) qui devrait réagir avec les silanols de la surface pour s'accrocher et former le film. L'autre extrémité de la molécule contient un groupement aromatique riche en liaisons π : un thiophène. Le corps de la molécule est constitué de 13 méthylènes et d'un oxygène (CH₂)₁₁O(CH₂)₂ ou undécyloxyéthyle. À notre connaissance, aucun travail sur la réalisation de monocouche à partir d'alkyltrihydroxysilane n'est présenté dans la bibliographie. Pourtant, lors de la première étape de la silanisation, la molécule d'alkyltrichlorosilane est hydrolysée pour former un alkyltrihydroxysilane (voir figure 4.2b). Donc, il semble raisonnable de penser qu'une telle molécule peut former des monocouches denses et ordonnées.

La seconde molécule étudiée (**2**) est constituée d'un groupement greffant triméthoxysilane (Si(OCH₃)₃). L'autre extrémité de la molécule contient un groupement thiophène. Le corps de la molécule est constitué d'une chaîne de (CH₂)₂O(CH₂)₂S(CH₂)₃ ou éthyloxyéthylthiopropyl.

3.2.2 protocole expérimental

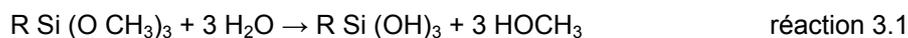
Pour l'ensemble des réactions chimiques réalisées dans ce travail, et avant chaque utilisation, la verrerie est soigneusement rincée plusieurs fois avec des solvants organiques (chloroforme, isopropanol) afin d'éviter au maximum toutes traces de contamination qui viendraient parasiter la monocouche à synthétiser. N'oublions pas qu'une concentration de 10^{-6} M d'alkylthiol par exemple, suffit à former une monocouche¹⁶. Ensuite, la verrerie est rincée de nouveau deux à trois fois avec le solvant utilisé lors de la réaction. De plus, les produits chimiques cités dans ces travaux doivent être utilisés avec précautions, en prenant les protections nécessaires à leurs usages (gant, hotte, blouse...) et en ayant pris connaissance des risques qu'ils représentent. L'ensemble des données toxicologiques est disponible gratuitement par le fabricant (voir par exemple le site internet de Sigma-Aldrich : www.sigma-aldrich.com).

Dans les deux cas, la procédure de nettoyage demeure inchangée par rapport à celle utilisée au chapitre 4 lors des étapes 1 à 5 de la figure 4.3 : un dégraissage du substrat dans un bain de chloroforme sous ultrasons pendant 5 minutes, un mélange piranha pendant au moins 10 minutes, rinçage eau DI, séchage sous flux d'azote sec, puis éventuellement une attaque photochimique par UV-ozone. *Attention, ce mélange piranha est extrêmement corrosif et peut réagir violemment avec des composés organiques. Il doit donc être manipulé avec précaution et en prenant les protections qui s'imposent (hotte, gant, blouse, lunette).* Le substrat est ensuite plongé dans une solution à 10^{-2} M de la molécule à greffer.

La température de cette solution doit être d'autant plus faible que la molécule est courte selon *Brzoska et al.*¹⁷. Dans ce cas, les molécules **1** et **2** devraient être respectivement déposées aux alentours de 3°C et -15°C respectivement. Cependant, tous les auteurs des travaux cités dans le tableau 3.1 synthétisent leurs monocouches à température ambiante. De plus, la réaction 3.1 d'hydrolyse doit être activée thermiquement. En outre, cette loi a été établie pour des alkyltrichlorosilanes, pas pour des molécules avec un groupement conjugué. Dans notre cas, les interactions π - π viennent modifier les interactions mises en jeu. C'est pour toutes ces raisons que nous travaillons à 20°C. Lors de la synthèse, ces réactions sont protégées de l'humidité dans une boîte à gant sous flux d'azote sec pour éviter toute polymérisation.

Ensuite, se pose la question du solvant. Tous les auteurs cités utilisent des solvants organiques (hexadécane⁹, dicyclohexyl¹⁰, heptane¹², toluène¹³, méthylène chloride¹⁴), sauf *Faverolle et al.*¹¹ qui travaillent avec du pyrrole, préfèrent une solution aqueuse d'acide acétique (cet acide sert à activer la réaction d'hydrolyse). Nous opterons pour nos dépôts, pour un mélange organique de 70% d'hexane et de 30% de tétrachlorure de carbone, comme pour les silanisations d'alkyltrichlorosilane (chapitre 4).

Le temps d'immersion dans la solution selon les auteurs, est comprise entre 2 heures et 2 jours. Nous choisirons de laisser l'échantillon 2 jours dans la solution. La réaction d'hydrolyse du triméthoxysilane de la molécule **2** est en effet longue¹⁸. Le greffage avec cette tête se produit après une hydrolyse des groupements méthoxy selon la réaction :



Cette réaction d'hydrolyse est beaucoup plus lente que celle des trichlorosilanes. Pour ces derniers, l'hydrolyse lente au début, libère de l'acide chlorhydrique qui catalyse la réaction. Expérimentalement, les molécules de trichlorosilanes forment une monocouche en 1h30, tandis que celles de triméthoxysilanes forment une monocouche en 2 jours^{18,19}.

Pour la molécule **1** avec le groupement greffant trihydroxysilane, nous verrons qu'il est intéressant d'utiliser du chlorure de thionyle (SOCl_2), qui agit sur les silanols (SiOH) pour former un chlorosilane²⁰ selon la réaction suivante :



Le chlorure de thionyle sera placé en additif dans le bain de silanisation, à une concentration de $3 \times 10^{-2} \text{ M}$. Dans le meilleur des cas, la tête trihydroxysilane sera remplacée par un trichlorosilane, plus réactif, qui donne lieu à la formation de monocouches bien denses et ordonnées. De plus, le SOCl_2 peut venir catalyser la réaction de greffage en rendant la solution acide¹⁸. Pour cette molécule, nous réaliserons des monocouches avec et sans chlorure de thionyle afin d'en mesurer l'effet.

3.3 caractérisation structurale

Nous allons comme pour le chapitre suivant caractériser ces monocouches par des mesures d'angle de contact, mesures d'épaisseur par ellipsomètre, imagerie AFM et par spectroscopie IR à transformée de Fourier. Les monocouches étudiées sont constituées de la molécule **1** et de la molécule **2**. Cette dernière est réalisée selon deux méthodes : sans chlorure de thionyle et l'autre avec.

3.3.1 tension de surface

L'angle de contact avec l'eau est présenté à la figure 3.3. Les valeurs sont comparées à celles de la bibliographie (*Appelhans et al.*¹⁰), ainsi qu'avec celles que nous avons obtenues sur des monocouches de HETS fonctionnalisées thiophène au chapitre 4.

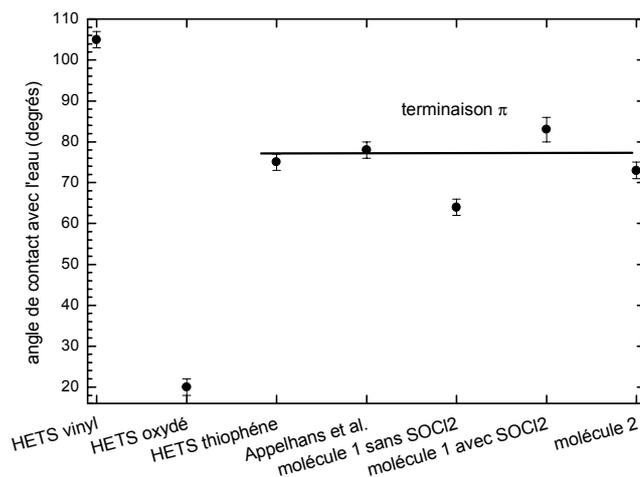


figure 3.3 : angles de contact avec l'eau sur les différentes monocouches fonctionnalisées thiophène : sur celles à base de HETS (lors des trois étapes de synthèse), sur celles réalisées par *Appelhans et al.*¹⁰, sur les monocouches synthétisées directement à partir des molécules **1** (avec et sans chlorure de thionyle), et celles à partir de la molécule **2**.

Toutes les monocouches fonctionnalisées présentées, sont terminées thiophène. Donc, les différences d'angle de contact sont attribuées uniquement à la qualité structurale du film. L'angle de contact sur la monocouche de la molécule **2** de $73 \pm 2^\circ$, est tout à fait en accord avec celui de notre monocouche HETS fonctionnalisée thiophène ($75 \pm 2^\circ$), et de la monocouche d'*Appelhans et al.*¹⁰ ($78 \pm 2^\circ$). Pour la monocouche constituée de la molécule **1**, nous remarquons une différence d'angle de contact selon la présence ou non de chlorure thionyle. L'angle passe de $64 \pm 2^\circ$ à $83 \pm 3^\circ$ lorsque l'on ajoute ce produit. L'angle de 64° demeure un peu faible par rapport aux autres résultats. La valeur de 83° semble plus cohérente avec la valeur attendue sur une monocouche de qualité.

Nous pouvons calculer la tension de surface de ces monocouches par la méthode d'*Owens-Wendt* (voir paragraphe 2.1.3.2). Ces valeurs sont comparées à celles obtenues sur nos monocouches de HETS fonctionnalisées thiophène par greffage séquentiel. Cette valeur de 83° est à associer à une surface principalement constituée de bords de cycle conjugués, tandis que celle de 63° s'apparente à une surface couverte par des cycles orientés plus à plats sur la surface²¹.

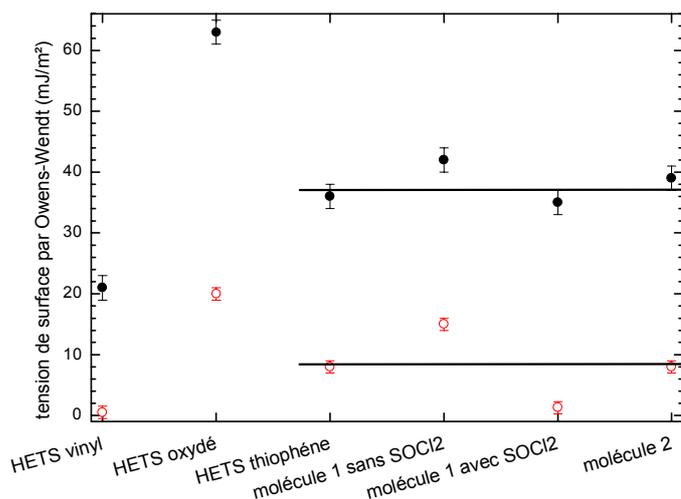


figure 3.4 : tension de surface calculée par la méthode d'Owens-Wendt sur les différentes monocouches fonctionnalisées thiophène : sur celles à base de HETS (lors des trois étapes de synthèse), sur les monocouches synthétisées directement à partir des molécules **1** (avec et sans chlorure de thionyle), et sur nos monocouches de la molécule **2**. La tension de surface totale (●), ainsi que la contribution polaire (○) sont présentées.

La monocouche de la molécule **2** possède une tension de surface très proche de celle donnée en référence à base de HETS fonctionnalisée thiophène. Sa tension de surface vaut 39mJ/m^2 dont 8mJ/m^2 de contribution polaire, contre 36mJ/m^2 et 8mJ/m^2 pour la monocouche de HETS fonctionnalisée thiophène.

Pour la molécule **1**, nous retrouvons une différence selon la présence ou non du chlorure de thionyle. L'absence de ce produit nous donne des valeurs de tension de surface un peu élevées pour la monocouche ($42\text{mJ/m}^2=27+15\text{mJ/m}^2$). Par contre, lors de l'utilisation du chlorure de thionyle, ces valeurs diminuent nettement. Elles passent à 35mJ/m^2 pour la tension totale, et $1,3\text{mJ/m}^2$ pour la tension polaire.

Nous retrouvons comme au chapitre 4, une tension polaire aux alentours de 8mJ/m^2 en moyenne. La monocouche de la molécule **1** avec SOCl_2 a une tension polaire très faible, voire négligeable. Par contre, pour la monocouche de la molécule **2**, cette valeur demeure importante. Dans ce cas, un désordre au sein de cette monocouche peut être responsable de l'augmentation de ces valeurs.

Pour conclure sur ces mesures de propriété de mouillage des surfaces, nous voyons que nous parvenons à retrouver des valeurs d'angle de contact et de tension de surface compatibles avec celles obtenues sur nos monocouches de HETS fonctionnalisées thiophène réalisées séquentiellement. Nous avons la formation d'une monocouche dont la densité n'est pas encore bien connue. Mais dans le cas de la molécule terminée trihydroxysilane, nous voyons que la présence de

chlorure de thionyle améliore les propriétés de mouillage, qui deviennent en accord avec les valeurs obtenues dans les autres cas.

3.3.2 mesure d'épaisseur par ellipsométrie

Les épaisseurs de nos monocouches mesurées par ellipsométrie sont comparées à la longueur de la molécule en position étendue calculée sous MOPAC. De plus, comme présenté au paragraphe 2.6.3, cette épaisseur peut être affinée avec la mesure de capacité de la monocouche (*cf.* 3.4.2). Dans le premier cas, lors de la mesure d'ellipsométrie, nous fixons l'indice optique, tandis que la mesure capacité-ellipsométrie nous fournit deux informations : à la fois l'épaisseur et l'indice optique de la monocouche. L'ensemble des mesures d'épaisseurs est présenté à la figure 3.5.

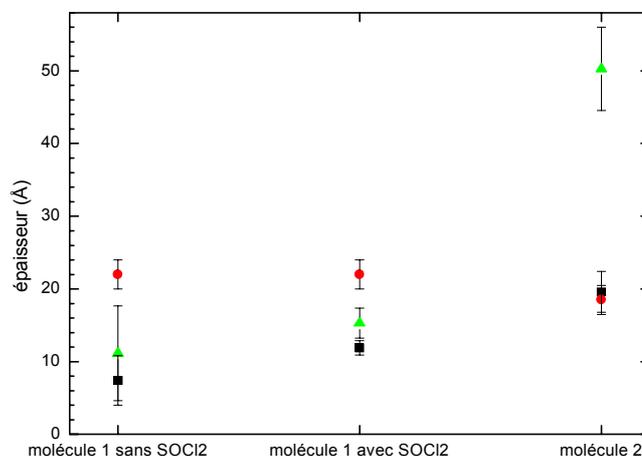


figure 3.5: mesure des épaisseurs des monocouches constituées des molécules de la figure 3.2 par ellipsométrie (■), en couplant la mesure d'ellipsométrie à la mesure de capacité (▲), et en comparant à la longueur de la molécule greffée calculée avec MOPAC (●).

Pour la monocouche de la molécule **2**, l'épaisseur mesurée par ellipsométrie ($19,6 \pm 2,8 \text{ \AA}$) est très proche de la longueur de la molécule calculée sous MOPAC ($18,5 \pm 2 \text{ \AA}$). Par contre, en couplant cette valeur mesurée à celle de la capacité du film, cette épaisseur devient très importante. Cela provient de la valeur anormalement faible de la capacité mesurée sur ce film (voir 3.4.2).

Les épaisseurs mesurées pour la monocouche de la molécule **1** sont insuffisantes face à l'épaisseur attendue en considérant la longueur de la molécule calculée par MOPAC. La présence de chlorure de thionyle augmente l'épaisseur. Nous passons de $7,4 \pm 2 \text{ \AA}$ sans SOCl_2 , à $11,9 \pm 1 \text{ \AA}$ avec le SOCl_2 . Ces valeurs demeurent nettement plus faibles, que celles de la longueur de la molécule en conformation étendue de $22 \pm 2 \text{ \AA}$, calculée avec MOPAC. Le couplage de la mesure en ellipsométrie avec celle de la capacité donne des valeurs proches de l'épaisseur mesurée.

Le bon accord entre la mesure et la longueur de la molécule montre que la molécule **2** semble donner des films denses et ordonnés. Cette molécule doit être à peu près perpendiculaire au substrat. Par contre, selon les épaisseurs des films constitués de la molécule **1**, le chlorure de thionyle augmente l'épaisseur mais la valeur demeure tout de même faible. La monocouche est donc plus dense, désordonnée et avec un angle d'inclinaison moyen des molécules de l'ordre de $57 \pm 10^\circ$ par rapport à la normale du substrat.

3.3.3 étude de la surface par AFM

Les surfaces de nos monocouches ont été caractérisées par AFM. La topographie de la monocouche de la molécule **1** avec le chlorure de thionyle est présentée à la figure 3.6.

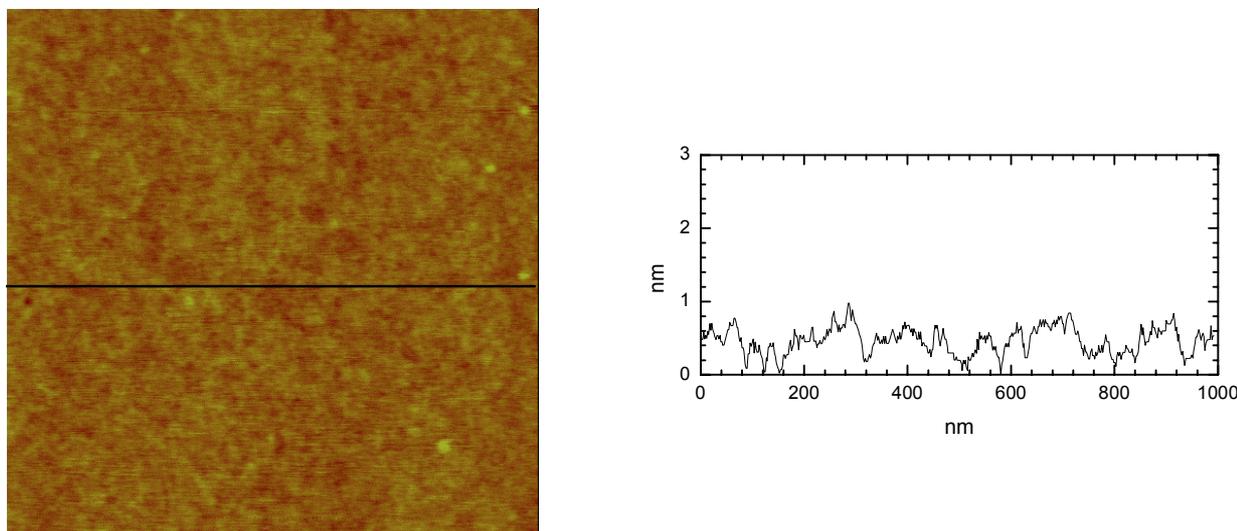


figure 3.6 : images AFM de la monocouche constituée de la molécule **1** synthétisée avec le chlorure de thionyle. Les images sont de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, le Z range de 10nm.

En présence de chlorure de thionyle, la surface est très plane. La topographie est semblable au substrat nu. Soit il n'y a pas de molécule sur la surface, soit la monocouche épouse parfaitement la topographie de ce substrat. En associant ces mesures AFM à celles d'ellipsométrie et d'angle de contact, nous pouvons trancher entre ces deux possibilités. L'angle de contact avec l'eau est plus élevé sur la monocouche synthétisée avec SOCl_2 (83° contre 63° sans SOCl_2). Donc, nous devons avoir la présence d'une monocouche sur le substrat. Cela est effectivement confirmé par la mesure de l'épaisseur, la monocouche avec SOCl_2 fait 12\AA .

Pour la monocouche à base de la molécule **2**, la topographie de surface est semblable à la figure 3.6. Comme précédemment, nous associons les mesures d'angle de contact et d'épaisseur pour pouvoir conclure. L'épaisseur du film mesurée est de l'ordre de $19,6\text{\AA}$ et l'angle vaut 73° . Nous avons donc bien une monocouche dense sur la surface du substrat, qui épouse la topographie du substrat.

3.3.4 spectroscopie IR

Ces monocouches ont été analysées par spectroscopie IR en mode ATR (voir paragraphe 2.3.3). Nous retrouvons sur ces monocouches les pics d'absorption du méthylène (figure 3.7).

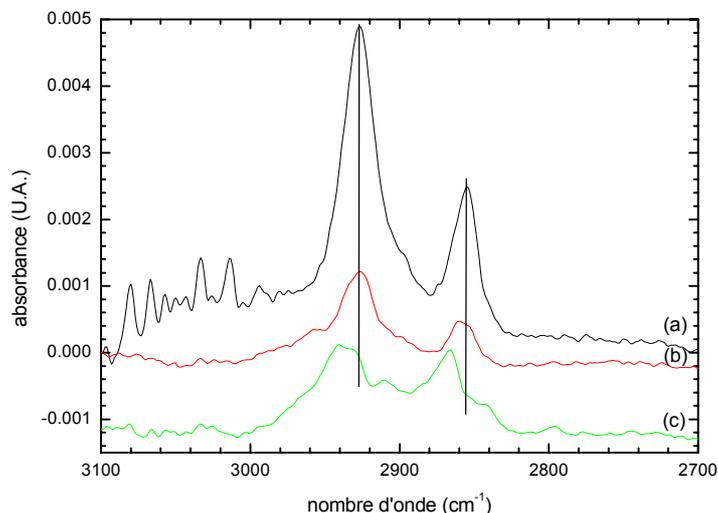


figure 3.7 : spectres d'absorption en IR, sans polarisation en mode ATR, des monocouches synthétisées à partir de la molécule **1** avec chlorure de thionyle (a), sans chlorure de thionyle (b), et de la molécule **2** (c).

Les positions des pics de vibration symétrique et antisymétrique des groupements méthylènes, ainsi que l'aire des pics d'absorption obtenues sur ces spectres sont présentées au tableau suivant.

| molécule de la monocouche | ν_a (cm ⁻¹) | ν_s (cm ⁻¹) | A_a (U.A.) | A_s (U.A.) |
|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|
| octadécyltrichlorosilane | 2918,0±0,5 | 2850,0±0,5 | 0,311±0,005 | 0,116±0,005 |
| molécule 1 sans SOCl ₂ | 2928±1 | 2856±1 | 0,033±0,005 | 0,011±0,005 |
| molécule 1 avec SOCl ₂ | 2927±1 | 2855±1 | 0,114±0,005 | 0,037±0,005 |
| molécule 2 | 2936±2 | 2866±2 | 0,042±0,010 | 0,018±0,010 |

tableau 3.2 : caractéristiques des pics d'absorption des groupements méthylènes sur nos monocouches de la molécule **1** (13 méthylènes) avec et sans chlorure de thionyle, de la molécule **2** (8 méthylènes), et d'un OTS (17 méthylènes) qui nous sert ici de référence. Les pics antisymétriques et symétriques sont caractérisés par leurs positions, respectivement ν_a et ν_b et leurs aires, respectivement A_a et A_s .

Aucun des pics d'absorption des méthylènes des monocouches fonctionnalisées ne se trouve à la même position de ceux observés pour la monocouche d'OTS. Ils sont tous déplacés vers les valeurs plus élevées : 2927cm⁻¹ et 2940cm⁻¹ pour les monocouches à base de **1** et de **2** respectivement, contre 2918cm⁻¹ pour une monocouche d'OTS. La partie chaîne alkyle de ces monocouches fonctionnalisées n'est donc pas dense et ordonnée selon les critères de *Snyder et al.*²².

Ce désordre provient de deux facteurs. Tout d'abord, c'est l'encombrement du groupement π qui est le facteur limitant, déterminant la densité de molécules sur le substrat. Il y a donc plus d'espace libre autour de la chaîne alkyle, et donc plus de désordre. Le second facteur, concerne la longueur des chaînes alkyles. Nous savons qu'une chaîne de moins de 13 carbones (sans groupement π) donne une monocouche désordonnée à 20°C¹⁷. Si nous extrapolons cette loi à la molécule avec un groupement π , nous obtiendrons donc à cette température une monocouche désordonnée.

Le tableau 3.2 présente également les aires des pics. Ces aires dépendent de plusieurs facteurs : tout d'abord le nombre de groupements méthylènes, mais également de l'orientation de ces liaisons par rapport à la surface, de la position et la forme du cristal d'ATR utilisé (les cristaux ne sont jamais rigoureusement identiques), ou de l'intensité de la lampe qui varie avec le temps. Cependant, nous supposons en première approximation que cette aire est essentiellement due au nombre de méthylènes. Les aires des pics d'absorption du méthylène de nos monocouches fonctionnalisées, sont bien plus faibles que celles obtenues sur l'OTS, ceci même en pondérant par le nombre de méthylènes présents dans la molécule formant le film. Nos monocouches sont donc moins denses (en nombre de chaîne alkyles par unité de surface), qu'une monocouche d'OTS. Comme précédemment, nous pouvons mettre en cause l'encombrement stérique du groupe aromatique qui est le facteur limitant la densité moléculaire de la monocouche, ainsi que la longueur de cette chaîne trop faible (surtout pour la molécule **2**).

Selon les mesures d'épaisseurs (voir figure 3.5), la monocouche à base de la molécule **2** possède la bonne épaisseur ce qui correspond à un film dense, et la monocouche de la molécule **1** serait moins dense. Mais l'amplitude des pics IR indique l'inverse. Les échantillons caractérisés par ces deux méthodes ne sont pas les mêmes, ce qui explique cette incohérence. L'épaisseur est réalisée sur des substrats de silicium, tandis que la spectroscopie utilise des cristaux d'ATR.

Pour les plus faibles nombres d'onde, nous retrouvons un pic très important vers 1100cm⁻¹ causé par la formation de liaisons Si-O-Si. Il est difficile de trouver d'autres pics dans cette région où nous sommes gênés par les bandes d'absorption de l'eau, même après une purge d'une heure en azote sec du compartiment à échantillon du spectroscope IR. Nous parvenons tout de même à identifier des pics significatifs de nos échantillons (figure 3.8).

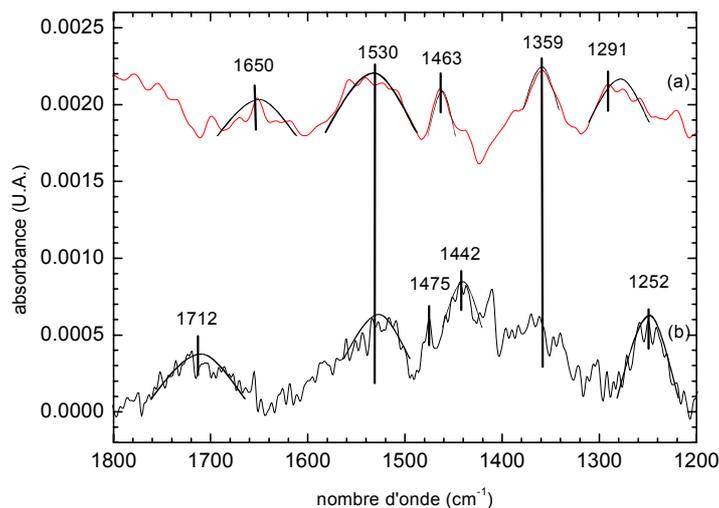


figure 3.8 : spectres infrarouges, sans polarisation en mode ATR, pour nos monocouches fonctionnalisées dans la région des faibles nombres d'onde : (a) pour la molécule **1** avec le chlorure de thionyle, (b) pour la molécule **2**.

Nous retrouvons le pic méthylène ciseau à 1463 et 1475 cm^{-1} contre 1468 cm^{-1} sur une monocouche d'OTS (paragraphe 4.3.4.1). Nous retrouvons également le pic d'absorption de la double liaison carbone à 1650 cm^{-1} sur la monocouche de la molécule **1**. Le pic à 1530 cm^{-1} présent sur les deux monocouches peut être attribué aux cycles aromatiques²³. De plus, nos monocouches sont constituées de liaisons C-O-C, qui absorbent fortement dans cette région. Notamment, les pics à 1291 et 1252 cm^{-1} sont attribuables à cette liaison²³. Ces positions de pics peuvent être également associées au pic du thiophène le plus important dans cette région, situé à 1251 cm^{-1} en phase gaz²⁴.

Nous voyons par ces mesures de spectroscopie, l'intérêt d'utiliser le chlorure de thionyle pour la synthèse de monocouche à partir de la molécule **1**. La monocouche est plus dense. La molécule terminée trihydroxysilane ne conduit donc pas à des monocouches bien denses, bien que selon le mécanisme de silanisation, les molécules de trichlorosilane couramment utilisées pour obtenir des films denses, s'hydrolysent pour former un trihydroxysilane. Or ici, en introduisant déjà la molécule avec le trihydroxysilane, la monocouche est de mauvaise qualité. Pour cette monocouche la réaction de greffage n'est pas suffisamment réactive. L'origine de ce manque de réactivité peut provenir de la différence d'acidité entre les deux réactions (lors de l'utilisation d'un trichlorosilane, nous avons formation d'acide chlorhydrique voir figure 4.2).

Nous retrouvons par spectroscopie également d'autres pics d'absorption que ceux du méthylène, ce qui nous prouve que ces molécules se sont bien déposées sur la surface. L'ensemble des mesures réalisées nous montre quelques points de désaccord entre spectre IR et mesures d'épaisseur par ellipsométrie. Le rapport des aires des pics méthylènes (aire du pic avec SOCl_2 divisé par l'aire pic sans SOCl_2) vaut $3,5 \pm 0,1$. Alors que le rapport des épaisseurs qui reflète également l'augmentation

de matière (épaisseur du film avec SOCl_2 divisé par l'épaisseur du film sans SOCl_2) ne vaut que $1,6 \pm 0,5$. Ces deux valeurs sont éloignées, ce qui montre un manque de reproductibilité lors de la formation du film. En effet, ces deux mesures ont été réalisées sur des substrats différents (spectroscopie sur cristaux d'ATR et ellipsométrie sur substrats de silicium).

Dans les références citées dans le tableau 3.1, les auteurs obtiennent toujours l'épaisseur de la monocouche correspondant à la longueur de la molécule^{10,15}. La densité de leurs monocouches serait donc plus élevée que dans notre cas. Ils utilisent pour leur part des trichlorosilanes, et les solvants utilisés sont différents des nôtres, ce qui peut expliquer la différence de densité car les trichlorosilanes sont bien plus réactifs que nos trihydroxysilane ou nos triméthoxysilanes. Mais malheureusement, ces auteurs n'ont pas réalisé de mesure en spectroscopie IR afin de regarder la position des pics d'absorption des méthylènes, ce qui donne une information complémentaire sur la densité surfacique de la monocouche.

Par contre *Faverolle et al.*¹¹ qui utilisent une molécule terminée triéthoxysilane, groupement également peu réactif, ont réalisé des mesures d'épaisseur et de spectroscopie IR²⁵. L'épaisseur mesurée par réflectométrie de rayons X, est à peu près égale à la longueur de la molécule greffée. Les spectres IR donnent des pics d'absorption antisymétrique et symétrique des méthylènes situés respectivement à 2928cm^{-1} et 2862cm^{-1} . Ils observent donc comme nous, un déplacement très important de la position de ces pics par rapport à une monocouche bien dense et ordonnée d'OTS par exemple.

3.4 caractérisation électrique

Après avoir caractérisé la structure de nos monocouches fonctionnalisées, nous allons étudier les propriétés électriques de ces structures. Puis nous mesurerons les capacités de ces monocouches.

3.4.1 caractéristique courant-tension

Nous allons mesurer selon la méthode décrite en 2.6.1, le courant au travers des monocouches fonctionnalisées. Nous allons comparer les résultats des monocouches de la molécule **1** avec et sans chlorure de thionyle, et de la molécule **2** (figure 3.9).

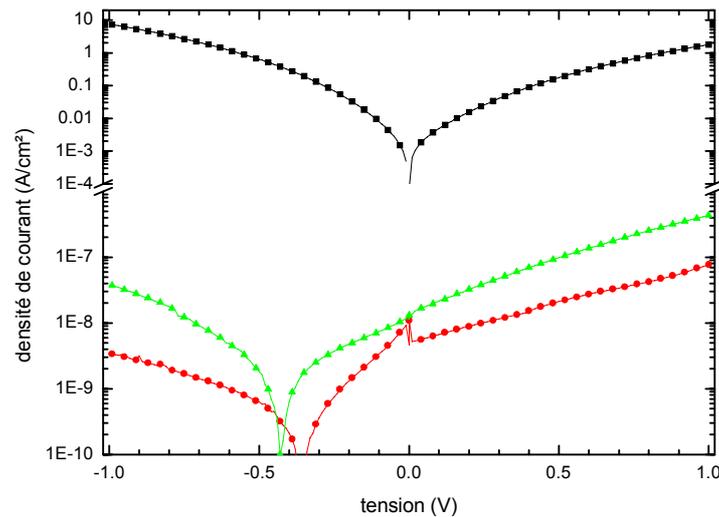


figure 3.9 : valeur absolue de la densité de courant en fonction de la tension appliquée au plot métallique, pour la monocouche de la molécule **1** avec chlorure de thionyle (●) et sans (■), et de la monocouche de la molécule **2** (▲).

Les mesures de densité de courant au travers de ces monocouches sont très dispersées. Dans le cas de la monocouche constituée de la molécule **1**, nous voyons une grande différence selon que l'on utilise du chlorure de thionyle ou pas. Pour les monocouches les plus isolantes, nous retrouvons un effet rectificateur très marqué comme pour les monocouches fonctionnalisées étudiées au chapitre 4. L'ensemble des caractéristiques électriques (conductivité du film $-\sigma$ -, densité de courant à 1V $-J_{1V}$ -, et à $-1V$ $-J_{-1V}$ -, ratio rectificateur $-RR$ - et la tension seuil $-V_s$ - tension pour laquelle le courant augmente voir exemple sur la figure 4.31) définies au paragraphe 4.5.1 sont présentées dans le tableau 3.3. Sauf qu'ici, le ratio rectificateur est posé égale à

$$RR = -\frac{I_{1V}}{I_{-1V}} \quad (3.1)$$

avec I_{1V} le courant à 1V, et I_{-1V} le courant minimum à $-1V$, car comme nous le verrons l'effet rectificateur n'est pas dans le même sens qu'au chapitre 4.

| monocouche | σ (S.cm ⁻¹) | J_{1V} (A.cm ⁻²) | J_{-1V} (A.cm ⁻²) | RR | V_s |
|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------|------------|
| molécule 1 sans SOCl ₂ | (3,3±3,4)×10 ⁻⁹ | (4,6±2,5)×10 ⁰ | (1,9±0,2)×10 ⁻¹ | 29±33 | +0,73±0,08 |
| molécule 1 avec SOCl ₂ | (5,7±3,2)×10 ⁻¹⁵ | (1,1±0,3)×10 ⁻⁷ | (4,2±2,3)×10 ⁻⁹ | 31±13 | +0,44±0,18 |
| molécule 2 | (8,2±4,1)×10 ⁻¹⁵ | (3,6±1,7)×10 ⁻⁷ | (2,2±3,4)×10 ⁻⁷ | 9,3±8,6 | +0,62±0,13 |

tableau 3.3: caractéristiques électriques moyennes des monocouches fonctionnalisées obtenues sur des plots de 10⁻⁴cm²: conductivité (σ) obtenue par ajustement d'une fonction linéaire du graphique J(V) pour $|V|<0,2V$, densité de courant à 1V (J_{1V}), à -1V (J_{-1V}), le ratio rectificateur de courant (RR) et la tension seuil (V_s). L'incertitude est calculée en tenant compte de l'ensemble des mesures (une dizaine). Elle est posée égale à l'écart type de la distribution.

Dans le cas des monocouches de la molécule **1**, le fait d'ajouter du chlorure thionyle dans le bain de silanisation diminue la conductivité de 6 décades, en passant de 3×10⁻⁹ à 6×10⁻¹⁵S.cm⁻¹. De même, pour la densité de courant à 1V qui passe de 5 à 10⁻⁷A.cm⁻². Ces valeurs de densité de courant et de conductivités obtenues avec le chlorure de thionyle sont du même ordre de grandeurs, que celles obtenues au chapitre 4, sauf pour la densité de courant à -1V, qui est ici plus faible d'une à deux décades. En conséquence, l'effet rectificateur devient bien plus élevé : 31 en moyenne pour le ratio rectificateur, lorsque nous utilisons le chlorure de thionyle. Par contre sans l'utiliser, les courbes sont beaucoup plus dispersées ce qui donne un ratio de 29 en moyenne, mais avec un écart type du même ordre de grandeur, ceci n'est pas significatif. Ces mesures électriques confirment ce que l'on avait remarqué lors de la caractérisation structurale. Les molécules avec comme groupement greffant un trihydroxysilane ne conduisent pas à des films bien denses. Lors du dépôt de métal, on réalise beaucoup de court-circuits qui augmentent le courant. Mais le fait d'ajouter le chlorure de thionyle augmente de manière claire la densité du film, comme le montrent ces mesures électriques. Les monocouches ainsi synthétisées possèdent un ratio rectificateur bien plus élevé que celui mesuré sur les monocouches fonctionnalisées en trois étapes (chapitre 4).

La monocouche synthétisée avec la molécule **2** semble également bien dense au regard de son caractère isolant. En effet, sa conductivité moyenne est de 8×10⁻¹⁵S.cm⁻¹, et la densité de courant moyenne à 1V de 3.10⁻⁷A.cm⁻². Le ratio rectificateur est de 9,3±8,6, l'effet rectificateur est bien moins marqué en moyenne, mais peut atteindre dans le meilleur des cas 27. En fait, les mesures de courant pour cette monocouche sont très dispersées. Cette monocouche ne semble donc pas parfaitement homogène.

Cependant par rapport aux monocouches synthétisées séquentiellement (chapitre 4), la tension seuil (V_s) s'avère ici toujours positive alors que nous aurons une valeur négative, en accord avec la théorie (voir 4.5.2). Deuxième problème, sur nos caractéristiques courant-tension de la figure 3.9,

les courbes présentent un *offset* d'environ $-0,4\text{V}$. Le courant n'est pas minimum lorsque la tension est nulle. Seules ces monocouches présentent ces particularités. L'origine physique de ce phénomène n'est pas claire. Cet effet est habituellement attribuable à la présence de charges dans le matériau isolant (ici oxyde natif ou monocouche). Soit l'oxyde utilisé est de mauvaise qualité ce qui donne cet effet bien connu²⁶, ou soit la monocouche possède des polluants qui viennent apporter des charges responsable de cet *offset*.

Pour corriger cet *offset*, il faut considérer que le zéro « effectif » en tension se situe à $-0,4\text{V}$. La figure 3.10 présente les mêmes courbes qu'à la figure 3.9 après correction de l'*offset* de $0,4\text{V}$. Pour obtenir les valeurs de courant pour des tensions inférieures à $-0,6\text{V}$, nous réalisons un ajustement et une extrapolation exponentielle.

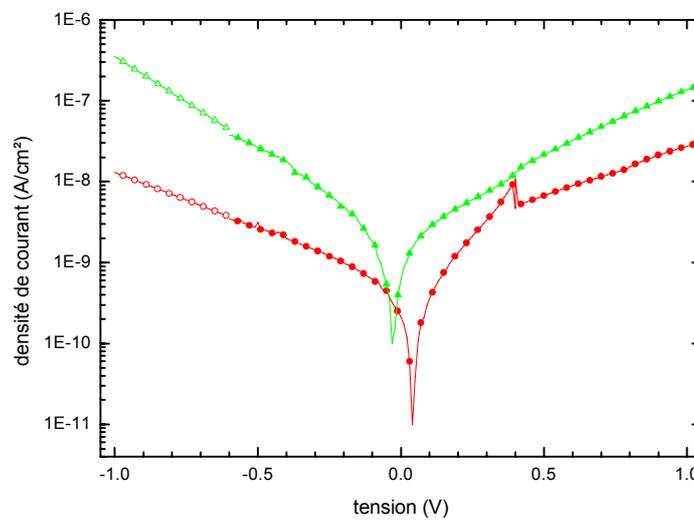


figure 3.10 : valeur absolue de la densité de courant en fonction de la tension appliquée au plot métallique après correction de l'*offset*, pour la monocouche de la molécule **1** avec chlorure de thionyle (●), et de la monocouche de la molécule **2** (▲). Les courbes ont été extrapolées pour les tensions inférieures à $-0,6\text{V}$, pour la monocouche de la molécule **1** avec chlorure de thionyle (○), et de la monocouche de la molécule **2** (△).

Après correction des caractéristiques courant-tension, nous perdons l'effet rectificateur que nous avions auparavant (figure 3.10). Ici, le courant à -1V est du même ordre de grandeur que celui à 1V . Comme précédemment, nous pouvons faire une étude statistique des caractéristiques électriques sur l'ensemble de nos mesures. Elles sont présentées au tableau 3.4.

| monocouche | σ (S.cm ⁻¹) | J_{1V} (A.cm ⁻²) | J_{-1V} (A.cm ⁻²) | RR |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|
| molécule 1 avec SOCl ₂ | $(1,2\pm 0,6)\times 10^{-15}$ | $(4,3\pm 0,7)\times 10^{-8}$ | $(1,9\pm 1,5)\times 10^{-8}$ | 7±9 |
| molécule 2 | $(1,5\pm 2,1)\times 10^{-14}$ | $(8,6\pm 4,1)\times 10^{-8}$ | $(3,3\pm 2,6)\times 10^{-6}$ | 23±39 |

tableau 3.4 : caractéristiques électriques moyennes des monocouches fonctionnalisées obtenues sur des plots de 10⁴cm² : conductivité (σ) obtenue par ajustement par une fonction linéaire du graphique J(V) pour $|V|<0,2V$, densité de courant à 1V (J_{1V}), à -1V (J_{-1V}), et le ratio rectificateur de courant (RR). L'incertitude est calculée en tenant compte de l'ensemble des mesures (une dizaine). Elle est posée égale à l'écart type de la distribution.

Les caractéristiques électriques de nos monocouches après corrections présentent des conductivités du même ordre de grandeur que celles du tableau 3.3. Par contre, nous voyons que le ratio rectificateur RR possède des valeurs très dispersées. Nous ne retrouvons plus un effet redresseur comme auparavant. Lors des caractéristiques structurales, nous avons vu que ces monocouches possèdent des problèmes de reproductibilité lors de la synthèse. De plus, les mesures montrent que le film demeure incomplet et désordonné. Lors des mesures électriques, nous retrouvons bien des caractéristiques très dispersées en accord avec la caractérisation structurale. L'absence d'effet redresseur témoigne de l'absence d'ordre au sein des monocouches fonctionnalisées obtenues par greffage direct. L'effet de rectification ne peut être obtenu que si la majorité des groupements π se trouvent d'un côté de la monocouche et les chaînes alkyles de l'autre.

3.4.2 mesure des capacités

Les capacités mesurées aux bornes de la monocouche servent à calculer la permittivité de la monocouche, ainsi que son indice optique lorsqu'elles sont combinées à la mesure d'ellipsométrie comme décrit en 2.6.2. Ces valeurs d'épaisseurs ont déjà été indiquées au paragraphe 3.3.2 (figure 3.5). Les valeurs de capacité du tableau 3.5 pour la monocouche ont été calculées selon la méthode décrite en 2.6.2, pour tenir compte de l'influence des oxydes et du silicium.

| monocouche | C_{couche} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) | ϵ_r | indice optique : n | épaisseur (Å) |
|-----------------------------------|---|--------------|--------------------|---------------|
| molécule 1 avec SOCl ₂ | 0,75±0,05 | 1,29±0,03 | 1,1±0,2 | 15±2 |
| molécule 2 | 0,06±0,05 | 0,32±0,08 | 0,6±0,3 | 50±6 |

tableau 3.5 : valeurs des capacités mesurées sur les différentes monocouches, ainsi que la permittivité et l'indice optique de la monocouche calculés selon la méthode décrite en 2.6.2

Pour la monocouche de la molécule **1** nous trouvons une valeur de la permittivité relative de 1,29 : valeur un peu faible comparée au 2,7 obtenu au paragraphe 4.5.3. De même, l'indice optique vaut 1,1. Pour la monocouche de la molécule **2**, les valeurs sont aberrantes. La capacité est trop faible, ce qui induit des valeurs de permittivité relative et d'indice optique très faibles, inférieures à celles du vide. Ces résultats s'apparentent à un court-circuit entre le plot métallique et le substrat. Comme ces mesures ont été réalisées sur des échantillons différents de ceux utilisés au paragraphe 3.4.1, nous retrouvons une fois de plus un manque de reproductibilité car nous avons vu au paragraphe 3.4.1 que ces films sont très isolants.

3.5 conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réalisation de monocouches fonctionnalisées en une seule étape chimique en utilisant une molécule possédant déjà un groupement aromatique à une extrémité de la chaîne alkyle. Les molécules choisies sont terminées thiophène toutes les deux. La première possède un groupement greffant trihydroxysilane et une chaîne de 13 méthylènes. La seconde dispose d'un groupement greffant triméthoxysilane et d'une chaîne de 8 méthylènes.

Nous avons démontré par des mesures d'épaisseur, d'angles de contact, et de spectroscopie IR que la première molécule ne donne pas lieu à la formation de monocouches denses. Bien que, selon le mécanisme de silanisation, les molécules de trichlorosilane couramment utilisées pour obtenir des films denses, s'hydrolysent pour former un trihydroxysilane. Or ici, en introduisant déjà la molécule avec le trihydroxysilane, la monocouche obtenue est peu dense. Cette densité de molécule dans la monocouche peut cependant être augmentée avec l'introduction de chlorure de thionyle qui améliore la réactivité des trihydroxysilanes en les transformant a priori en trichlorosilane. Cette méthode originale de greffage donne lieu à des monocouches bien plus denses, comme le montre les mesures d'épaisseur, d'angle de contact, de spectroscopie IR ainsi que les mesures de courant au travers du film. Cependant, nous avons observé des incohérences entre les différentes mesures (ellipsométrie et spectroscopie IR), ce qui montre un manque de reproductibilité lors de la synthèse de ces monocouches. De plus, lors de la formation de monocouches à base des deux molécules, nous voyons grâce à leurs caractérisations que ces monocouches sont désordonnées.

Les mesures électriques nous montrent que les films à base de la molécule trihydroxysilane sont plus isolants lors de l'utilisation du chlorure de thionyle : on passe de $3,3 \times 10^{-9} \text{S.cm}^{-1}$ à $5,7 \times 10^{-15} \text{S.cm}^{-1}$. Ceci confirme les caractérisations structurales où nous voyons une amélioration de la densité du film avec le chlorure de thionyle. Les données brutes du courant en fonction de la tension font apparaître un effet redresseur très important (31 en moyenne avec la première molécule). Cependant, les courbes présentent un *offset* de -0,4V. Si on corrige cet effet du à priori à des charges apportées par des polluants, nous n'observons plus d'effet redresseur. Les courbes sont symétriques en moyenne, bien que très dispersées. Ceci confirme les résultats obtenus lors de la caractérisation structurale.

Les deux molécules étudiées dans ce chapitre ne permettent donc pas de réaliser des monocouches bien denses et ordonnées. Les auteurs cités au tableau 3.1 obtiennent des films bien denses avec des molécules possédant un groupement cyclique. Mais dans leurs cas, les chaînes alkyles sont plus longues et sans hétéroatomes (de soufre ou d'oxygène), et les groupements greffants sont très réactifs (trichlorosilane). L'utilisation d'une synthèse séquentielle semble plus adaptée et permettrait de mieux contrôler la densité de molécule de chaque épaisseur moléculaire au sein de la structure. Ce qui permettrait dans ce cas d'obtenir des propriétés électriques intéressantes.

3.6 bibliographie

- ¹ A. Ajayaghosh, S.J. George,
Journal of the American Chemical Society, **123(21)**, 5148-5149 (2001)
- H. Wolf, H. Ringsdorf, E. Delamarche, T. Takamit, H. Kang, B. Michel, C. Gerber, M. Jaschke, H.J. Butt, E. Bamberg,
Journal of Physical Chemistry, **99(18)**, 7102-7107 (1995)
- E. Delamarche, B. Michel, H.A. Biebuyck, C. Gerber,
Advanced Materials, **8(9)**, 719-729 (1996)
- ² G.G Roberts, T.M. McGinnity, W.A. Barlow, P.S. Vincett,
Thin Solid Film, **68**, 223-232 (1980)
- ³ A. Paul, D. Sarkar, T.N. Misra,
Solid State Communications, **89(4)**, 363-367 (1994)
- ⁴ A. Ulman,
An introduction to ultrathin organic films, **Academic Press** (1991)
- ⁵ R. Michalitsch, P. Lang, A. Yassar, G. Nauer, F. Garnier,
Advanced Materials, **9(4)**, 321-326 (1997)
- ⁶ R. Michalitsch, A.El Kassmi, P. Lang, A. Yassar, F. Garnier
Journal de chimie physique, **95**, 1339-1342 (1998)
- ⁷ R. Machalitsch, A. El Kassmi, A. Yassar, P. Lang, F. Garnier,
Journal of Electroanalytical Chemistry, **457**, 129-139 (1998)
- ⁸ E. Ito, M. Yamamoto, K. Kajikawa, D. Yamashita, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki,
Langmuir, **17(14)**, 4282-4286 (2001)
- ⁹ B. Zhao, D. Mulkey, W.J. Brittain, Z. Chen, M.D. Foster,
Langmuir, **15(20)**, 6856-6861 (1999)
- ¹⁰ D. Appelhans, D. Ferse, H.J.P. Adler, W. Plieth, A. Fikus, K. Grundke, F.J. Schmitt, T. Bayer, B. Adolphi,
Colloids and Surfaces, **161**, 203-212 (2000)
- ¹¹ F. Faverolle, A.J. Attias, B. Bloch, P. Audebert, C.P. Andrieux,
Chemistry of Materials, **10**, 740-752 (1998)
- ¹² S. Inaoka, D.M. Collard,
Langmuir, **15(11)**, 3752-3758 (1999)
- ¹³ D. Cossement, C. Pierrard, J. Delhalle, J.J. Pireaux, L. Hevesi, Z. Mekhalif,
Surface and interface analysis, **31**, 18-22 (2001)

- ¹⁴ Y. Barness, O. Gershevitz, M. Sekar, C.N. Sukenik,
Langmuir, **16(1)**, 247-251 (2000)
- ¹⁵ J.T. Sullivan, K.E. Harrison, J.P. Mizzell, S.M. Kilbey,
Langmuir, **16(25)**, 9797-9803 (2000)
- ¹⁶ D.S. Karpovitch, G.J. Blanchard,
Langmuir, **10(9)**, 3315-3322 (1994)
- ¹⁷ J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez,
Nature, **360(6406)**, 719-721 (1992)
- ¹⁸ P. Fontaine,
Thèse, Université de Lille 1 (1995)
- ¹⁹ J.V. Davidovits,
Thèse, Université Paris 6 (1998)
- ²⁰ Léo A. Paquette,
Encyclopedia of Reagents for organic synthesis, **John Wiley & sons** (1995)
- ²¹ N. Tillman, A. Ulman, J.S. Schildkraut, T.L. Penner,
Journal of American Chemical Society, **110**, 6136 (1987)
- ²² R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger,
Journal of Physical Chemistry, **86**, 5145-5150 (1982)
- ²³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh,
Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, **édition Masson** (1997)
- ²⁴ Aldrich Chemical Co.,
Aldrich Library of FT-IR Spectra, **seconde édition** (1997)
- ²⁵ O. Le Bars,
Thèse, Université de Paris 6 (1997)
- ²⁶ E.H. Nicollian, J.R. Brews,
MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, **John Wiley & sons** (1982)

4 Les monocouches fonctionnalisées par modifications chimiques de surface

Les monocouches constituées uniquement de liaisons σ , confèrent à ces films des propriétés isolantes très marquées. En effet, les monocouches aussi bien formées alkylthiols^{1,2,3} ou d'alkyltrichlorosilanes⁴ de 18 carbones, ont une conductivité de l'ordre de 10^{-15} S.cm⁻¹. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la fonctionnalisation de ces monocouches par des groupements aromatiques (ou conjugués) donc riches en doubles liaisons π . Nous analyserons l'effet de cette fonctionnalisation sur les propriétés électriques du film. Les propriétés électriques de ces films sont comparées à celles d'une monocouche d'octadécyltrichlorosilane, qui nous sert de référence. L'objectif est d'étudier l'influence de ces groupements sur les propriétés électriques de ces films fonctionnalisés (figure 4.1).

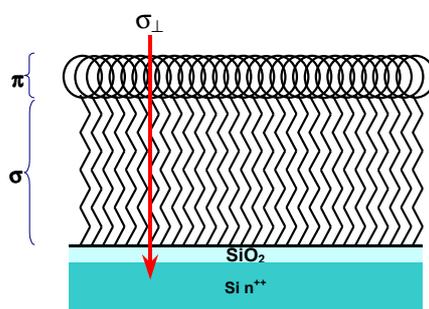


figure 4.1: présentation schématique des monocouches σ - π obtenues par modification chimique de surface. Le film est constitué d'une part, par des chaînes alkyles isolantes (σ) et d'autre part par des groupements riches en liaisons π , d'où leur nom de monocouches σ - π .

Ici l'objectif est d'obtenir pour cette structure σ - π une densité de molécule plus importante pour chaque épaisseur moléculaire. Nous avons vu au chapitre 3, que le greffage direct de molécules σ - π ne donnait pas lieu à des monocouches bien denses et ordonnées. D'où l'intérêt de cette synthèse séquentielle qui vient former une à une chacune des épaisseurs moléculaires.

Avant de présenter le protocole de synthèse choisi pour réaliser ces monocouches σ - π , nous présenterons les différentes fonctionnalisations chimiques de surface réalisées sur des monocouches d'alkylsilanes décrites dans la bibliographie. Ensuite, nous présenterons la caractérisation structurale de ces monocouches par les méthodes décrites au chapitre 2 (tension de surface, ellipsométrie, spectroscopie IR, diffraction X). Nous regarderons également la stabilité thermique de ces monocouches. Enfin, nous caractériserons électriquement ces structures (conductivité DC, et capacité).

4.1 bibliographie des monocouches fonctionnalisées

Les monocouches d'alkylsilanes ne supportent ni solutions basiques⁵, ni les recuits thermiques de 30 minutes supérieurs à 300°C⁶ (voir paragraphe 0). C'est pourquoi, les modifications chimiques de ces monocouches ont lieu à température ambiante, et en général en phase organique. Les principales modifications chimiques des monocouches d'alkyltrichlorosilane répertoriées dans la littérature sont présentées dans le tableau 4.1.

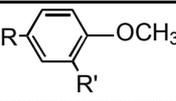
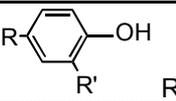
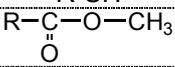
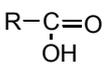
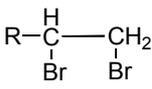
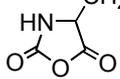
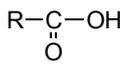
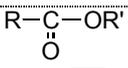
| molécule constituant la monocouche initiale | molécule constituant la monocouche finale | réactif | référence |
|---|---|--|--|
|  |  | $\text{BBr}^3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ | <i>Zhao et al.</i> ⁷ |
| R-Br | R-SCN | NaSCN | <i>Balachander et al.</i> ⁸ |
| R-Br | R-N ₃ | NaN ₃ | <i>Balachander et al.</i> ⁸ <i>Heise et al.</i> ⁹ |
| R-SCN | R-SH | LiAlH ₄ | <i>Balachander et al.</i> ⁸ |
| R-SCOCH ₃ | R-SH | LiAlH ₄ | <i>Balachander et al.</i> ⁸ |
| R-CN | R-CH ₂ -NH ₂ | LiAlH ₄ ou BH ₃ | <i>Balachander et al.</i> ⁸ <i>Margel et al.</i> ¹⁰ |
| R-N ₃ | R-NH ₂ | LiAlH ₄ ou SnCl ₂ | <i>Balachander et al.</i> ⁸ <i>Heise et al.</i> ⁹ |
| R-SH | R-SO ₃ H | H ₂ O ₂ | <i>Balachander et al.</i> ⁸ |
|  | R-CH ₂ -OH | LiAlH ₄ , THF | <i>Tillman et al.</i> ¹¹ |
| R-CH=CH ₂ |  | KMnO ₄ / NaIO ₄ / K ₂ CO ₃ | oxydation <i>Wasserman et al.</i> ⁵ |
| R-CH=CH ₂ |  | Br ₂ | bromation <i>Wasserman et al.</i> ⁵ |
| R-CH=CH ₂ | R-CH ₂ -CH ₂ -OH | BH ₃ -THF, H ₂ O ₂ / NaOH | hydroboration <i>Wasserman et al.</i> ⁵ |
| R-CH=CH ₂ | R-CH ₂ -NH ₂ | N ₂ / faisceau d'électrons | <i>Mino et al.</i> ¹² |
| R-NH ₂ |  |  | <i>Heise et al.</i> ⁹ |
|  |  | DCCI, HO-H ₂ C-  | <i>Collet et al.</i> ¹³ |

tableau 4.1: principales modifications chimiques de surfaces des monocouches obtenues sur des alkyltrichlorosilanes répertoriées dans la littérature. *R* représente une chaîne alkyle de la forme (CH₂)_n avec *n* valant 11 pour *Zhao et al.*, 14 pour *Wasserman et al.*, 22 pour *Tillman et al.*, 16 pour *Balachander et al.*, 3 et 16 pour *Margel et al.*, 11 pour *Heise et al.*, 17 pour *Mino et al.* et 12 pour *Collet et al.*

Dans ces différentes réactions, la température ne dépasse pas 80°C et seul *Wasserman et al.* utilisent une base mais uniquement durant 3 minutes. Ces surfaces formées peuvent servir d'accroche pour synthétiser des multicouches (voir chapitre 5), ou pour obtenir des surfaces parfaitement contrôlées d'un point de vue chimique pour la compatibilité avec la biologie par exemple.

4.2 synthèse

La réalisation des monocouches repose sur un procédé de synthèse appelé silanisation. Elle permet d'obtenir des films bien denses et ordonnés. Nous présenterons tout d'abord cette méthode de dépôt puis nous détaillerons le protocole utilisé pour fonctionnaliser cette monocouche, avec des groupements aromatiques.

4.2.1 synthèse des monocouches de silane : la silanisation

La réalisation des monocouches à l'aide de molécules d'alkyltrichlorosilanes ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$) est plus compliquée que la réalisation de films d'alkylthiols ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$)^{14,15,16,17,18,58}. Ici la molécule à greffer peut potentiellement créer 3 liaisons covalentes avec les molécules voisines ou le substrat, contrairement aux alkylthiols qui n'ont qu'un seul point d'ancrage avec le substrat.

4.2.1.1 modèle de la silanisation

La silanisation peut se décomposer en quatre étapes selon *Brzoska et al.*¹⁹ (voir figure 4.2).

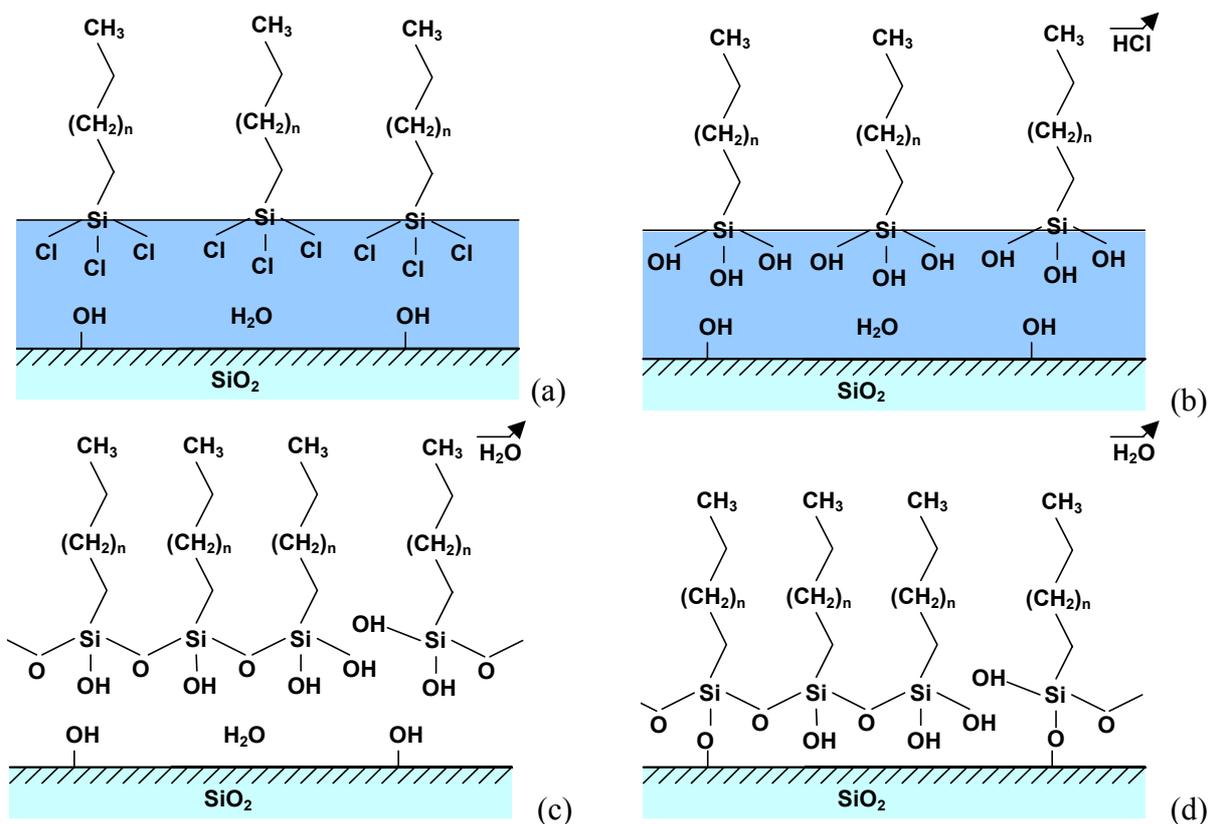


figure 4.2: les quatre étapes de la silanisation selon le modèle proposé par *Brzoska et al.*¹⁹, (a) la physisorption, (b) l'hydrolyse, (c) la réticulation, et (d) le greffage covalent.

Le substrat de silicium avec son oxyde natif est nettoyé soigneusement. La présence de groupements hydroxyles (OH) sur la surface la rend très hydrophile, ce qui explique la présence d'une fine couche d'eau (environ 10\AA) formée naturellement à sa surface. Le substrat est plongé dans une solution organique millimolaire d'alkyltrichlorosilane. La tête hydrophile (SiCl_3) vient spontanément se placer dans la couche d'eau tandis que la chaîne alkyle hydrophobe, reste dans la solution organique. Il s'agit de la physisorption (figure 4.2a).

Lorsque le groupement SiCl_3 rencontre la couche d'eau, il est hydrolysé pour former une tête trihydroxysilane très polaire. Cette étape, l'hydrolyse, s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique (HCl) (figure 4.2b).

La mobilité de la molécule sur la couche d'eau permet le rapprochement des molécules et la réaction de condensation entre molécules voisines. Nous obtenons ainsi la formation de liaisons covalentes Si-O-Si (figure 4.2c), avec dégagement d'eau. Un « tapis » moléculaire 2D est formé à la surface de l'eau.

La même réaction se produit entre le substrat et le film formé. La monocouche est ainsi greffée par liaison covalente sur le substrat avec présence de défauts de structure (figure 4.2d).

Il est bien évident que cette description est schématique. La réticulation peut se produire en même temps que le greffage covalent. De plus, les silanols (SiOH) des molécules ne peuvent pas tous réagir entre eux ou avec la surface. L'oxyde est amorphe, les groupements hydroxyles (OH) sont répartis de manière aléatoire sur la surface. Donc, la molécule ne se trouve pas forcément de

groupement hydroxyle à proximité d'elle pour réagir. De plus, la chaîne alkyle possède un diamètre de 4,8Å, tandis, que la liaison Si-O-Si dispose d'une longueur comprise entre 4,25 et 4,35Å. Donc, pour relâcher les contraintes imposées par cette liaison plus courte que l'encombrement stérique de la chaîne, certains silanols des molécules ne réagiront pas avec un voisin.

4.2.1.2 aspect expérimental de la silanisation

La silanisation demeure proche du protocole de réalisation des films d'alkylthiols¹⁵. Elle se compose de deux étapes principales : le nettoyage du substrat et le dépôt de la monocouche. La méthode de greffage utilisée est semblable à celle développée par Brzoska²⁰ (voir figure 4.3).

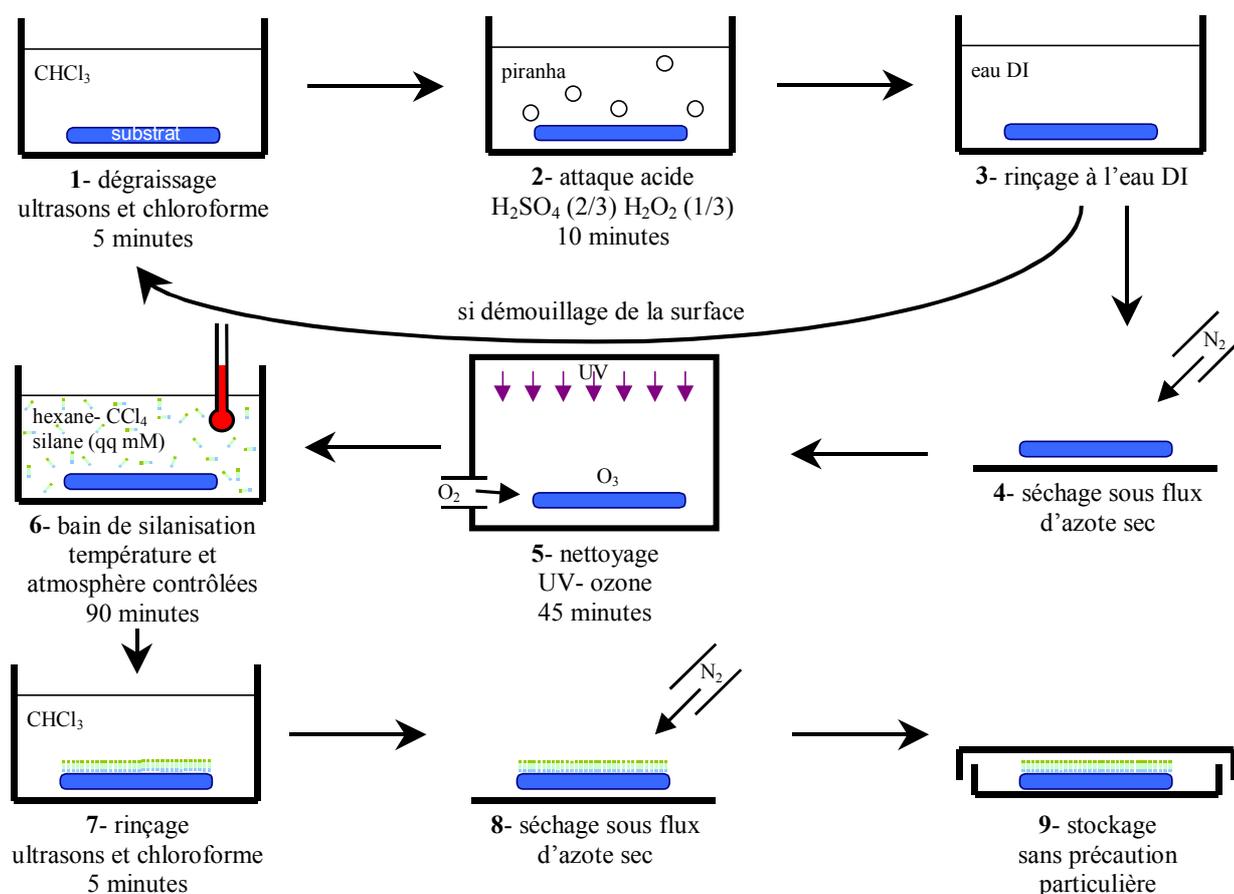


figure 4.3 : présentation schématique de la silanisation. La synthèse des monocouches d'alkylsilanes se décompose en deux parties principales : le nettoyage du substrat (étapes 1 à 5) puis le dépôt (étape 6).

La silanisation peut s'effectuer sur toutes les surfaces possédant des groupements hydroxyles : verre, silice, alumine²¹, oxyde de titane²² par exemple. Nous avons utilisé dans cette étude les deux premiers cités.

Tout d'abord, la phase de nettoyage : le substrat est dégraissé dans un bain de chloroforme sous ultrasons pendant 5 minutes (1), puis plongé pendant au moins 10 minutes dans un mélange piranha (mélange de 1/3 de H_2O_2 avec 2/3 de H_2SO_4) qui élimine les impuretés organiques (2). *Attention, ce mélange piranha est extrêmement corrosif et peut réagir violemment avec des composés*

organiques. Il doit donc être manipulé avec précaution et en prenant les protections qui s'imposent (hotte, gant, blouse, lunette).

Ensuite, le substrat est rincé à l'eau désionisée (18M Ω) (3), et est séché sous flux d'azote (4). Si durant le rinçage, le substrat démouille par endroit, la procédure est reprise à l'étape (1). Eventuellement, le nettoyage peut être complété par un nettoyage photochimique. Dans ce cas, l'échantillon est placé durant 30 à 45 minutes, dans une enceinte sous flux d'oxygène, à quelques centimètres d'une source de rayonnement ultraviolet intense à deux longueurs d'ondes particulières, 185nm et 254nm qui créent par photodissociation, respectivement de l'ozone (O₃) et des atomes d'oxygènes très réactifs (O^{*}). Ces gaz viennent attaquer les contaminants organiques résiduels présents sur la surface (5). Nous avons remarqué que l'attaque sèche sous ozone n'est pas indispensable pour obtenir une monocouche de bonne qualité. Ensuite, ce substrat est plongé dans une solution millimolaire d'alkyltrichlorosilane avec comme solvant un mélange de 70% d'un alcane linéaire (n-hexane ou hexadécane) qui solubilise la chaîne alkyle, et de 30% de tétrachlorure de carbone afin d'augmenter la solubilité des têtes SiCl₃, ceci pendant 1h30 sous atmosphère d'azote et à température contrôlée (6). La qualité du dépôt dépend de plusieurs facteurs : la présence d'eau dans le solvant²³, la préparation de la surface²⁴. De plus, la température du bain doit être maintenue inférieure à une température dite critique²⁵, température qui est d'autant plus basse que la chaîne greffée est courte. Il apparaît en effet, que baisser la température et donc l'agitation thermique favorise l'auto-organisation des molécules, qui étant plus courtes, ont des interactions *de Van der Waals* entre elles moins importantes. Après avoir laissé l'échantillon 1h30 dans le bain de silanisation, il est récupéré, puis rincé pendant 5 minutes dans un cristalliseur de chloroforme soumis aux ultrasons. Cette étape permet de retirer les molécules physisorbées sur la surface ne laissant que le film greffé (chimisorption) sur le substrat (7). Enfin, l'échantillon est séché sous flux d'azote sec (8).

4.2.2 fonctionnalisation de la monocouche

La synthèse des monocouches σ - π se déroule en 3 étapes chimiques tirées du tableau 4.1 (voir figure 4.4) : la silanisation, l'oxydation et l'estérification.

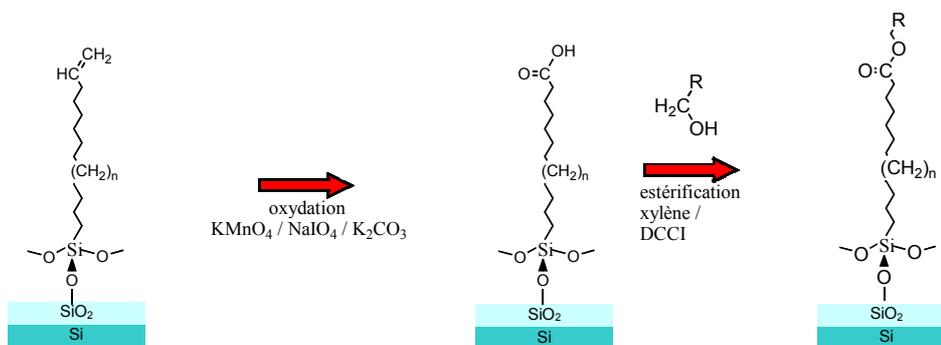
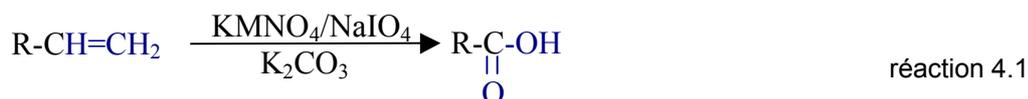


figure 4.4 : protocole de synthèse pour la réalisation de nos monocouches σ - π . Après la réalisation d'une monocouche terminée vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) avec $n=6,12$ ou 15 , la surface est oxydée pour former un acide carboxylique (COOH). Puis par estérification avec un alcool ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$), des groupements aromatiques (symbolisés par R) sont accrochés à la surface.

La première étape, la silanisation, repose sur le protocole décrit au paragraphe 4.2.1.2. Il aboutit à la formation d'une monocouche bien dense et ordonnée terminée par des groupements vinyles ($\text{CH}=\text{CH}_2$). Afin d'obtenir cette terminaison vinyle, les molécules utilisées sont des alkyle 1-enyl trichlorosilanes ($\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SiCl}_3$ avec $n=6,12,15$). Seule la molécule courte ($n=6$) est disponible commercialement chez *ABCR*, c'est la octyl-1-enyl trichlorosilane (ou OETS). Les molécules de tetradecyl-1-enyl trichlorosilane ($n=12$, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SiCl}_3$ ou TETS) ont été synthétisées par *O. Bouloussa* de l'Institut Curie à Paris, et l'heptadecyl-1-enyl trichlorosilane ($n=15$, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{SiCl}_3$ ou HETS) synthétisé *S. Palacin* du CEA à Saclay. Pour ces deux dernières molécules, la synthèse s'appuie sur les travaux de *M. Bonnier*²⁶.

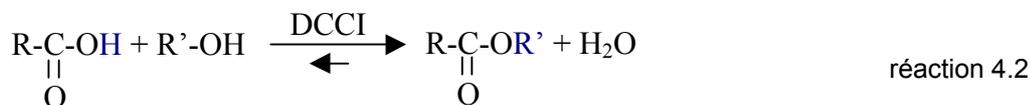
Lors de la silanisation, le substrat est plongé dans une solution composée de 2/3 de n-hexane, 1/3 de tétrachlorure de carbone, et de l'alkyle 1-enyl trichlorosilanes à une concentration de 10^{-2}M . Cependant ici, les molécules étant courtes, la solution de TETS doit être refroidie à environ 6°C et celle de OETS à -20°C , pour obtenir des monocouches bien denses et ordonnées selon *Brzoska et al.*²⁵. Après 2h en solution, l'échantillon est rincé sous chloroforme et ultrasons environ 5 minutes, puis séché sous jet d'azote sec.

La deuxième étape, l'oxydation, conduit à une rupture de la double liaison sous l'effet d'agent oxydant (réaction 4.1) afin de former un acide carboxylique (COOH)⁵.



Pour cela, l'échantillon fraîchement silanisé, est placé dans une solution de 10% de permanganate de potassium (KMnO_4) à 5mM, 10% de periodate de sodium (NaIO_4) à 195mM, de 10% de carbonate de potassium (K_2CO_3) à 18mM, et de 70% d'eau DI pendant 24 heures. Pour le rinçage, l'échantillon est soumis successivement à une solution d'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO_3) de 0,3M durant 5mn, d'eau DI, d'acide chlorhydrique (HCl) de 0,1M (quelques minutes) et pour terminer, rincé à l'eau DI (environ 5mn). L'échantillon est ensuite séché sous flux d'azote sec.

La troisième et dernière étape, l'estérification, accroche les groupements conjugués. Cette estérification (ou réaction de *Fischer*) fait réagir l'acide carboxylique de la surface avec un alcool ($R'-OH$) selon la réaction 4.2. L'alcool utilisé est primaire (la fonction alcool est attachée à un carbone relié à un unique autre carbone), ce qui donne de meilleurs rendements : de l'ordre de 66%²⁷.



Nous avons utilisé 6 alcools différents pour cette réaction (voir figure 4.5) : l'alcool benzylique (figure 4.5a), du pyrène méthanol (figure 4.5b), le thiophène méthanol (figure 4.5c), l'anthracène méthanol (figure 4.5d), le 3-4 éthylène dioxythiophène méthanol (ou EDTM figure 4.5e) et le 3-4 éthylène dioxybenzyl méthanol (ou EDBM figure 4.5f) synthétisé par l'équipe de *C. Chevrot* de l'université de *Cergy Pontoise* (voir schéma de synthèse à l'annexe 1). Tous ces groupements conjugués greffés sont des aromatiques.

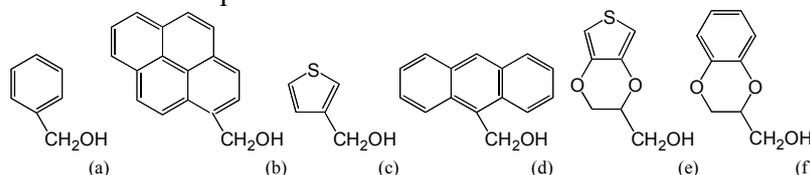


figure 4.5 : présentation des différents alcools utilisés pour l'estérification lors de la dernière étape de synthèse. (a) alcool benzylique, (b) pyrène méthanol, (c) thiophène méthanol, (d) anthracène méthanol, (e) 3-4 éthylène dioxythiophène méthanol (EDTM) et (f) 3-4 éthylène dioxybenzyl méthanol (EDBM)

Pour réaliser cette réaction, on place dans un bain de xylène (30ml) l'alcool à une concentration $C=10^{-2}M$, sauf dans le cas de l'alcool benzylique, où ce dernier est utilisé comme solvant. La réaction d'estérification étant réversible, nous plaçons 2ml de dicyclohexylcarbodiimide (DCCI), qui piège l'eau pour la transformer en urée. Pour éviter le dépôt d'urée (N,N' -dicyclohexylurée) sur la surface, nous tournons le substrat vers le fond du cristalliseur, grâce à des cales en Téflon. La réaction est maintenue à température ambiante sous flux d'azote pendant 120 heures environ.

Cette synthèse débouche sur la formation de monocouches σ - π terminées par 6 groupements différents (voir figure 4.6). A la figure 4.6, sont présentées les monocouches fonctionnalisées obtenues à partir d'une monocouche de TETS. Des structures analogues sont obtenues avec des chaînes plus courtes : les OETS et des chaînes plus longues : les HETS.

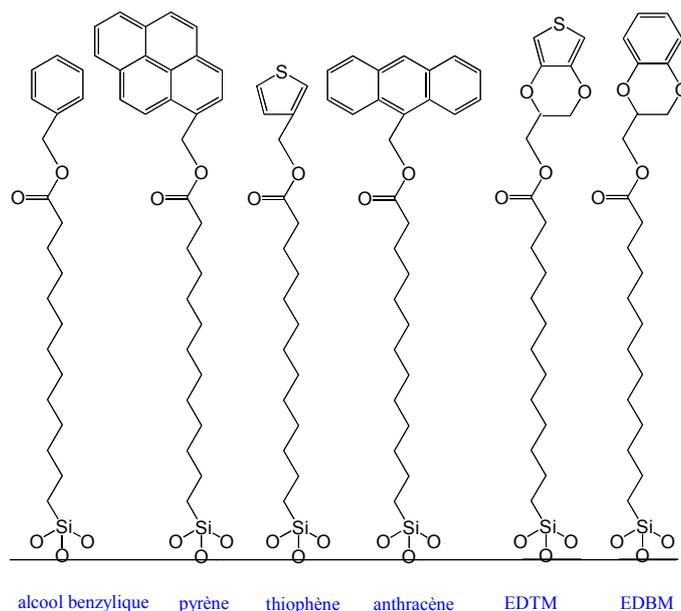


figure 4.6 : présentation schématique des 6 monocouches σ - π obtenues à partir d'une monocouche de TETS.

Ces différents films fonctionnalisés sont ensuite caractérisés par les méthodes décrites précédemment au chapitre 2.

4.3 caractérisation structurale

Dans cette partie, nous allons présenter la caractérisation des monocouches fonctionnalisées à l'aide des mesures de tensions de surface, d'ellipsométrie, d'AFM, de spectroscopie IR, et de diffraction X. Généralement, ces résultats obtenus sur les films fonctionnalisés sont comparés à ceux obtenus sur une monocouche dont les propriétés structurales sont bien connues: la monocouche d'OTS.

4.3.1 les tensions de surface

Pour les monocouches formées par les films fonctionnalisés ; les tensions de surface mises en jeu sont en général élevées, comparées aux monocouches simples d'OTS et terminées vinyle. Nous ne pourrions donc pas utiliser ici la méthode de *Zisman*. Nous lui préférons la méthode d'*Owens-Wendt* décrite au paragraphe 2.1.3.2, qui semble cependant un peu moins précise et moins sensible à la qualité de la monocouche (voir l'exemple de l'OTS en 2.1.3).

L'ensemble des mesures d'angle de contact avec l'eau obtenues sur les monocouches est présenté à la figure 4.7.

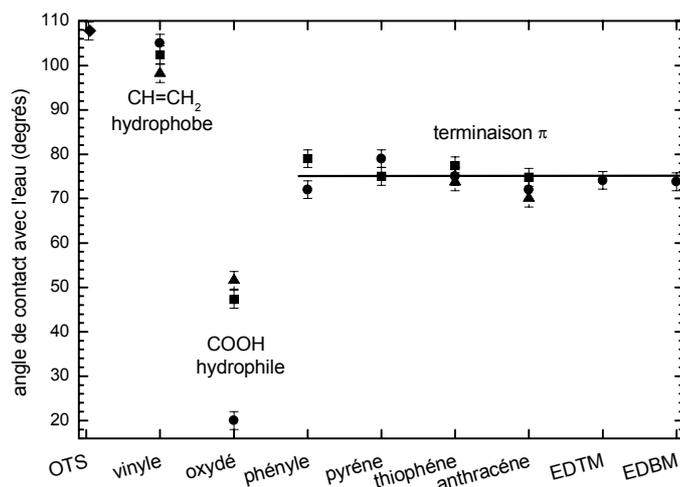


figure 4.7 : propriété de mouillage pour l'ensemble des monocouches. L'angle de contact avec l'eau est tracé en fonction des différentes monocouches, et pour les différentes chaînes terminées vinyle : HETS (●), TETS (■) et OETS (▲). L'OTS (◆) est également présenté en référence.

L'OTS donne un angle de contact avec l'eau de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=108\pm 2^\circ$, et de $\theta_{\text{HD}}=43\pm 2^\circ$ avec l'hexadécane, valeurs attendues pour cette molécule^{5,28}. La monocouche terminée vinyle possède également une surface hydrophobe. L'angle de contact avec l'eau est, dans le cas d'une monocouche de HETS, de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=105\pm 2^\circ$, et de $\theta_{\text{HD}}=37\pm 2^\circ$ avec l'hexadécane. *Steel et al.*²⁹, sur une monocouche d'alkylthiol de 11 carbones terminée vinyle, obtiennent une valeur de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=108\pm 2^\circ$ avec l'eau, et de $\theta_{\text{HD}}=39\pm 2^\circ$ avec l'hexadécane, valeurs tout à fait comparables à ce que nous mesurons. Cependant, nous remarquons une baisse sensible de cet angle de contact avec la diminution de la longueur de la molécule greffée : la monocouche de TETS nous donne $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=102\pm 2^\circ$ et $\theta_{\text{HD}}=18\pm 2^\circ$, et la monocouche de OETS $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=99\pm 2^\circ$ et $\theta_{\text{HD}}<10^\circ$. Ceci témoigne d'une couche moins dense, donc plus désordonnée pour des chaînes plus courtes, comme observé par spectroscopie IR sur les alkylthiols²⁸. L'angle avec l'eau décroît légèrement, tandis que celui de l'hexadécane chute pour devenir nul pour les OETS. En fait, l'angle de contact avec l'eau est moins sensible au désordre de la monocouche, comparé à l'hexadécane³⁰.

Après oxydation, la surface devient très hydrophile. L'angle de contact avec l'eau est sensible à la quantité de groupement acide carboxylique de la monocouche. Pour une monocouche de HETS oxydé, l'angle de contact est de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=20\pm 5^\circ$. Pour le TETS oxydé, il passe à $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=48\pm 5^\circ$, et à $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=52\pm 5^\circ$ pour le OETS oxydé. Cette différence est une conséquence de la variation de la qualité de la monocouche terminée vinyle, en fonction de la longueur de la molécule greffée. Sur une monocouche d'alkylthiol de 15 carbones terminée acide carboxylique, *Bain et al.*³¹ mesurent un angle de contact avec l'eau de 0° . Si notre monocouche était entièrement couverte d'acide carboxylique, l'angle de contact devrait être nul. La présence résiduelle de groupements vinyliques qui

n'ont pas réagi lors de l'oxydation, augmente notre angle de contact. Le désordre au sein de la monocouche induit également l'apparition de groupements méthylènes hydrophobes à la surface.

Il est donc possible d'évaluer le rendement de la réaction d'oxydation en se basant sur l'hypothèse de *Cassie*³² : quand la surface est composée de deux espèces chimiques (a et b), le cosinus de l'angle de contact sur cette surface est une combinaison linéaire des cosinus des angles de contact obtenus sur une surface uniquement composée de a et b.

$$\cos\theta_{ab} = r_a \cos\theta_a + r_b \cos\theta_b \quad (4.1)$$

avec r_a et r_b les concentrations de chaque espèce :

$$r_a + r_b = 1 \quad (4.2)$$

En se basant sur les angles de contact de l'eau mesurés sur les monocouches de HETS, de TETS et de OETS avant et après oxydation et en supposant l'angle de contact nul sur une surface uniquement terminée COOH, nous calculons les rendements suivants

$$r_{ox} = 95 \pm 10\% \text{ pour les HETS}$$

$$r_{ox} = 74 \pm 10\% \text{ pour les TETS}$$

$$r_{ox} = 67 \pm 10\% \text{ pour les OETS}$$

Ce rendement diminue avec la longueur de la molécule ce qui montre une fois de plus, que plus la monocouche est constituée de molécules courtes, moins la monocouche est dense et ordonnée. Ces rendements demeurent proches de la valeur attendue pour cette réaction d'oxydation de l'ordre de 85%³³.

Après l'estérification, l'angle de contact avec l'eau est toujours autour de la même valeur et ceci quel que soit le groupement greffé et quelque soit la longueur de la molécule terminée vinyle. La valeur moyenne de l'angle de contact pour une monocouche fonctionnalisée est de $\theta_{H_2O} = 75 \pm 4^\circ$. Cette valeur est comparable à celle obtenue sur une monocouche d'alkylthiol terminée phényle²⁹ où l'angle vaut $\theta_{H_2O} = 85^\circ$. De même, *Appelhans et al.*³⁴, sur une monocouche de molécules trichlorosilanes terminées thiophène, trouvent un angle de $\theta_{H_2O} = 78 \pm 2^\circ$ contre $\theta_{H_2O} = 75 \pm 2^\circ$ dans notre cas. Pour les autres monocouches fonctionnalisées, il n'existe pas de référence disponible, mais si les groupements π sont denses, la surface reste toujours principalement constituée de bords de cycles conjugués, ce qui explique que nous trouvons toujours la même valeur de l'angle de contact. Il est surprenant toutefois, d'obtenir toujours le même angle de contact sur les trois types de monocouches vinyle. Nous avons pourtant vu que les OETS donnent des rendements plus faibles lors de l'oxydation, ce qui ne se répercute pas sur les angles de contact avec l'eau après estérification. Il y a plusieurs raisons à cela : l'eau comme nous l'avons signalé, est moins sensible à l'ordre et au désordre de la monocouche. De plus, ces groupements étant plus volumineux que la chaîne, un rendement d'oxydation de 50% suffit à former une couche relativement dense de groupements conjugués en surface (ceci est d'autant plus vrai que le groupement est volumineux).

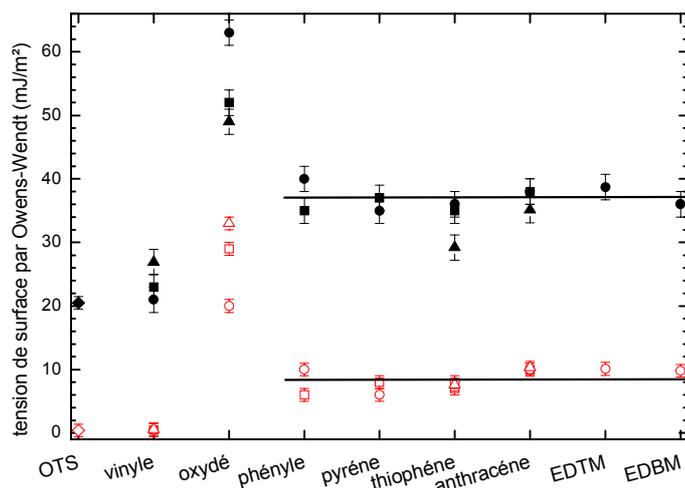


figure 4.8 : tension de surface calculée par la méthode d'Owens-Wendt sur les monocouches σ - π , les monocouches terminées vinyles et acide carboxylique. La tension de surface totale est présentée en fonction des différentes monocouches, et pour les différentes chaînes terminées vinyles : HETS (●), TETS (■) et OETS (▲). La tension de surface polaire est également présentée en fonction des différentes monocouches, et pour les différentes chaînes terminées vinyles : HETS (○), TETS (□) et OETS (△). L'OTS (énergie totale ◆, et polaire ◇) est également présentée en référence.

Nous retrouvons les mêmes informations lors du calcul des tensions de surface sur ces différentes monocouches (figure 4.8).

L'énergie de surface obtenue sur l'OTS est attendue sur ce type de film^{5,28} (voir paragraphe 2.1.3). Dans le cas de la monocouche terminée vinyle, la tension de surface augmente quand la longueur de la molécule diminue. La tension la plus faible est obtenue sur une monocouche de HETS. Elle vaut $21 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$ valeur proche de ce que l'on obtient sur la monocouche d'OTS, avec une contribution polaire négligeable. Comme précédemment avec les angles de contact, cette augmentation témoigne de l'augmentation du désordre avec la diminution de la longueur de la molécule.

Après oxydation, la tension est d'autant plus élevée que la molécule constituant la monocouche est longue. La contribution polaire devient importante. En effet, le groupement carboxylique est très polaire. Dans le meilleur des cas, pour la monocouche à base de HETS, la tension totale vaut 63 mJ/m^2 dont 20 mJ/m^2 de contribution polaire.

Après estérification, nous obtenons une tension de surface à peu près équivalente pour chaque terminaison et pour chaque longueur de molécule terminée vinyle. La tension totale moyenne vaut environ $38 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$, dont $8 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$ due à des interactions polaires. Cette chute de la tension polaire après estérification est en partie associée à la diminution d'acide carboxylique sur notre surface. En effet, une partie de ces groupements a réagi pour accrocher le groupement conjugué. Cette valeur

moyenne obtenue sur les groupements conjugués est à peu près égale à celle de 35mJ/m² obtenue par *Tillman et al.*³⁵ sur les bords de cycles aromatiques.

Cependant, ces valeurs de tensions de surface des monocouches sont plus élevées que les tensions de surface du liquide, du groupement conjugué greffé. Par exemple, la tension de surface du benzène³⁶ vaut 28,22mJ/m². Nous obtenons une tension totale de 40±2mJ/m² sur nos monocouches terminées benzène. De même, pour le thiophène liquide³⁶, sa tension de surface est de 30,68mJ/m². Nos monocouches terminées thiophène ont une tension totale de 36±2mJ/m².

Ces différentes mesures montrent que lors des différentes étapes chimiques, les propriétés de mouillage des films sont cohérentes entre elles, et avec la bibliographie.

4.3.2 ellipsométrie

Les épaisseurs des films sont mesurées par ellipsométrie selon la méthode et les conventions prises au paragraphe 2.2. *Wasserman et al.*⁵ ont réalisé des monocouches avec des alkyltrichlorosilanes de forme générique CH₃(CH₂)_nSiCl₃ avec n variant de 1 à 17. Les épaisseurs mesurées à l'ellipsomètre de ces films sont données par la relation :

$$e=1,26n+4,78 \text{ \AA} \quad (4.3)$$

Cette épaisseur de film correspond à la longueur de la molécule en position étendue calculée sous MOPAC, en accord avec une monocouche constituée de molécules en conformation étendue (*all trans*), perpendiculaires au substrat. Dans notre cas, nous pouvons à l'aide de cette équation 4.3 calculer les épaisseurs des monocouches constituées de molécules d'OTS (n=17), mais également les molécules terminées vinyle de HETS (n=16), de TETS (n=13) et de OETS (n=7). En effet, ces molécules diffèrent de celles de *Wasserman et al.* uniquement par la double liaison en bout de molécule, à la place d'une simple. La différence de longueur induite est de 0,18Å (la distance entre deux atomes de carbone pour une liaison simple est de 1,50Å, et de 1,32Å pour une liaison double³⁶). Pour les films modifiés chimiquement, l'épaisseur du film est comparée à la longueur de la molécule projetée sur l'axe de la chaîne alkyle en conformation *all trans*, calculée sous MOPAC. De plus, comme présenté au paragraphe 2.6.2, cette épaisseur peut être affinée avec la mesure de capacité de la monocouche (*cf.* 4.5.3). Dans le premier cas, lors de la mesure d'ellipsométrie, nous fixons l'indice optique, tandis que la mesure capacité-ellipsométrie nous fournit deux informations : à la fois l'épaisseur et l'indice optique de la monocouche.

L'ensemble de ces mesures d'épaisseurs est présenté à la figure 4.9.

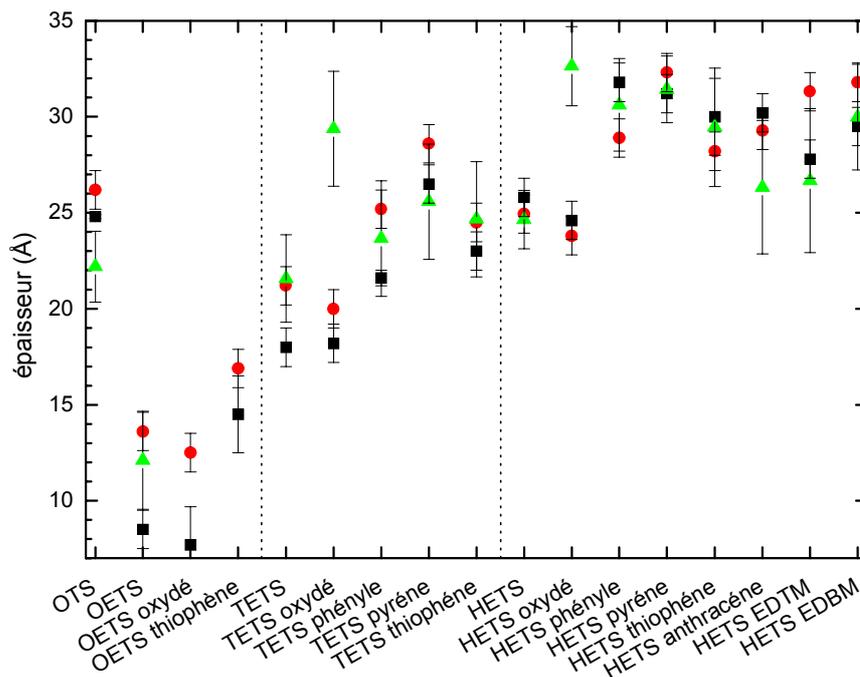


figure 4.9 : mesure des épaisseurs de l'ensemble de nos monocouches par ellipsométrie (■), en couplant la mesure d'ellipsométrie à la mesure de capacité (▲), et en comparant à la longueur de la molécule greffée en position étendue calculée sous MOPAC ou à l'aide de la relation 4.3 (●).

Les mesures d'épaisseurs sont cohérentes entre elles. Nous observons une augmentation générale de l'épaisseur du film après estérification, ce qui prouve que cette réaction s'est bien produite, et qu'elle a attaché les groupements π en surface. En général, la mesure par ellipsométrie et les épaisseurs calculées (MOPAC ou relation 4.3) sont toujours très proches (il y a recouvrement des barres d'erreurs), hormis pour l'OETS. Dans ce cas, la monocouche peut ne pas être parfaitement dense, donc les molécules sont inclinées par rapport à la normale de la surface (environ 55° selon ces valeurs). Comme pour les mesures d'angles de contact, plus la molécule est courte plus la monocouche constituée de cette molécule est désordonnée²⁸.

La comparaison avec les épaisseurs obtenues par couplage ellipsométrie-capacité demeure en général tout à fait bonne, bien que l'incertitude sur l'épaisseur à l'aide de cette méthode devienne importante en raison du cumul des incertitudes de l'ellipsomètre et de la mesure de capacité. L'incertitude sur cette capacité demeure toujours conséquente. On remarque toutefois que pour le HETS et TETS oxydé, l'épaisseur s'éloigne fortement des épaisseurs obtenues avec MOPAC et par ellipsométrie. Le groupement carboxylique est le plus polaire des groupements étudiés. L'approximation selon laquelle la permittivité relative à 1MHz est proche de celle à fréquence optique n'est peut être pas justifiée dans ce cas.

L'ensemble de ces mesures nous montre clairement l'augmentation de l'épaisseur du film lors de l'étape d'estérification. Nous venons bien accrocher les groupements riches en liaisons π en surface. Le bon accord ellipsométrie et MOPAC indique que ces groupements sont proches d'une compacité maximum, mais nous ne savons pas encore si ces groupements sont bien ordonnés à la surface.

4.3.3 étude de la surface par AFM

La topographie de la surface est analysée par AFM lors de chaque étape chimique. L'AFM permet de révéler des inhomogénéités de surface, en particulier lors de l'estérification des groupements conjugués. Par cette méthode, nous pouvons savoir si le taux de couverture est faible. En effet, les mesures d'ellipsométrie ou de spectroscopie sont macroscopiques. L'AFM permet de voir si la monocouche s'est déposée de manière uniforme à l'échelle d'une dizaine de nanomètres, et permet également de distinguer des inhomogénéités dues à l'existence de domaines avec des degrés d'organisation différents³⁷.

Les surfaces d'un substrat de silicium après la silanisation et après estérification sont présentées à la figure 4.10.

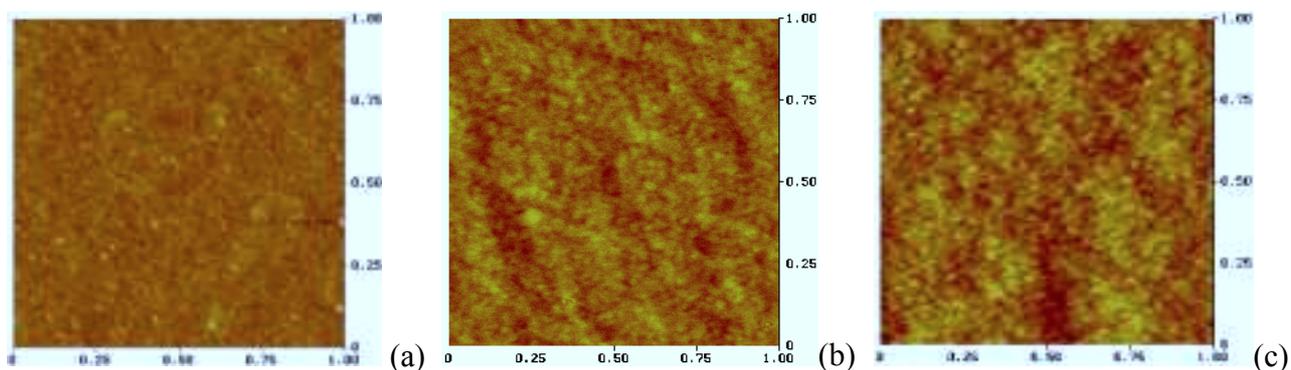


figure 4.10: images AFM du substrat sans monocouche (a), d'une surface après silanisation HETS (b), et après l'estérification pyrène (c). Les images sont de $1 \times 1 \mu\text{m}$, Z range 3nm, vitesse de balayage 1Hz.

Les images de surface à l'AFM lors des différentes étapes chimiques ne présentent pas de différence notable. La monocouche épouse la topographie de la surface. Dans les deux cas, la surface est plate et la rugosité est comparable : le substrat nu possède une rugosité RMS de 0,11nm, le substrat silanisé HETS une rugosité de 0,16nm, et la surface fonctionnalisée pyrène une rugosité de 0,22nm. Nous remarquons cependant une légère augmentation de la rugosité lors des étapes chimiques. Cette augmentation peut témoigner d'un dépôt de polluants organiques lors des différentes étapes chimiques, ou d'une modification chimique de surface non uniforme lors de nos réactions, ce qui induit un désordre dans notre monocouche.

4.3.4 spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge nous permet de suivre chaque étape chimique et d'observer l'apparition ou la disparition de liaisons chimiques. Nous allons ainsi pouvoir vérifier les différentes étapes chimiques réalisées sur nos surfaces. Les résultats qui vont suivre ont été obtenus en mode ATR (*Attenuated Total Reflexion*, cf. 2.3.3) sans polarisation. Nous allons tout d'abord analyser les spectres IR lors de la silanisation des 4 molécules alkyltrichlorosilanes (OTS, HETS, TETS et OETS), puis, nous suivrons les spectres lors de l'oxydation et de l'estérification avec les différents groupements conjugués en prenant le cas de l'HETS comme molécule de départ.

4.3.4.1 les monocouches non fonctionnalisées

Lors de la première étape chimique, la silanisation, nous avons utilisé 3 alkyltrichlorosilanes terminés vinyle de longueurs différentes. La différence de longueur provient du nombre plus ou moins important de méthylènes (CH_2) dans la molécule. Les spectres IR dans la région des modes de vibration des méthylènes, des 3 molécules ainsi que pour l'OTS sont présentés à la figure 4.11.

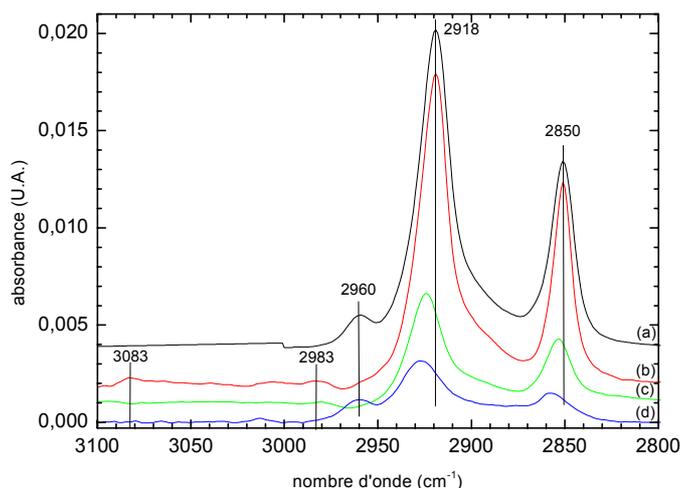


figure 4.11 : spectres IR en absorbance dans la région des modes C-H des méthylènes, des monocouches constituées de molécules d'OTS (a), de HETS (b), de TETS (c) et de OETS (d). Les spectres sont décalés pour une meilleure visibilité.

Les spectres font ressortir clairement deux pics d'absorption pour chacune des monocouches, correspondant à deux modes de vibration des groupements méthylènes. Ces deux pics sont situés aux alentours de $2918 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ et $2850 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Il s'agit respectivement des modes antisymétriques et symétriques de ce groupement. Les monocouches terminées vinyle (surtout pour les HETS) laissent apparaître des pics plus faibles à 3083 ± 1 et $2983 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ associés à la double liaison vinyle ($\text{CH}=\text{CH}_2$). La monocouche d'OTS fait apparaître un pic CH_3 à $2960 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Ces positions sont typiques de ce type de monocouche^{28,38,39}. De plus, la monocouche de OETS qui normalement ne

possède pas de méthyle, présente un pic à 2960cm^{-1} typique du méthyle. Ce produit fourni par ABCR, est pur à 95%. Il doit vraisemblablement posséder des molécules terminées méthyle, qui viennent parasiter notre monocouche. Ceci contribue au rendement faible de l'oxydation calculée avec les mesures d'angle de contact (voir 4.3.1)

Les spectres font ressortir une diminution de l'aire des pics avec la diminution de la longueur de la molécule ; phénomène tout à fait logique, car plus la molécule est courte moins elle possède de groupements méthylènes. On observe également un décalage vers le nombre d'onde plus grand, de la position des pics d'absorption des méthylènes avec la diminution de la longueur de la molécule. Les monocouches de HETS et d'OTS, qui ne diffèrent que d'un CH_2 en longueur, présentent toutes deux des pics aux valeurs de $2918\pm 0,5$ et $2850\pm 0,5\text{cm}^{-1}$, ce qui est la signature de monocouches bien denses et ordonnées^{40,28}. Par contre pour la monocouche de TETS, nous passons à 2924 ± 1 et $2853\pm 1\text{cm}^{-1}$, et pour celle de OETS à $2927\pm 0,5$ et $2858\pm 0,5\text{cm}^{-1}$. Ce déplacement des pics est caractéristique de l'apparition de désordre (défauts gauche, molécules tiltées) dans la monocouche. Elle devient donc moins dense et ordonnée lorsque les molécules qui la composent deviennent plus courtes, comme nous l'avons constaté lors des mesures d'angle de contact, et ceci bien que nous ayons réalisé la silanisation selon les critères de température édictés par *Brzoska et al.*²⁵ (cf. 4.2.1.2). Cela démontre que ce critère de la température critique n'est pas une condition suffisante pour l'obtention d'une monocouche bien dense et ordonnée.

Les spectres IR des monocouches de HETS et d'OTS peuvent être déconvolués à l'aide d'un ajustement avec des lorentziennes afin de faire apparaître clairement l'ensemble des pics d'absorbance (voir figure 4.12).

La décomposition en lorentzienne de la courbe expérimentale permet de retrouver les deux pics associés aux groupements méthylènes (CH_2) à $2918\pm 0,5$ et $2850\pm 0,5\text{cm}^{-1}$ en commun pour les deux monocouches de HETS et de OTS. Un autre pic en commun apparaît à $2891\pm 1\text{cm}^{-1}$ attribuable au balancement du carbone (mode *wagging*)⁴¹. La monocouche d'OTS possède en plus un pic du aux groupements méthyles (CH_3) à $2960\pm 1\text{cm}^{-1}$, observé à $2956\pm 1\text{cm}^{-1}$ par *Parikh et al.*³⁸.

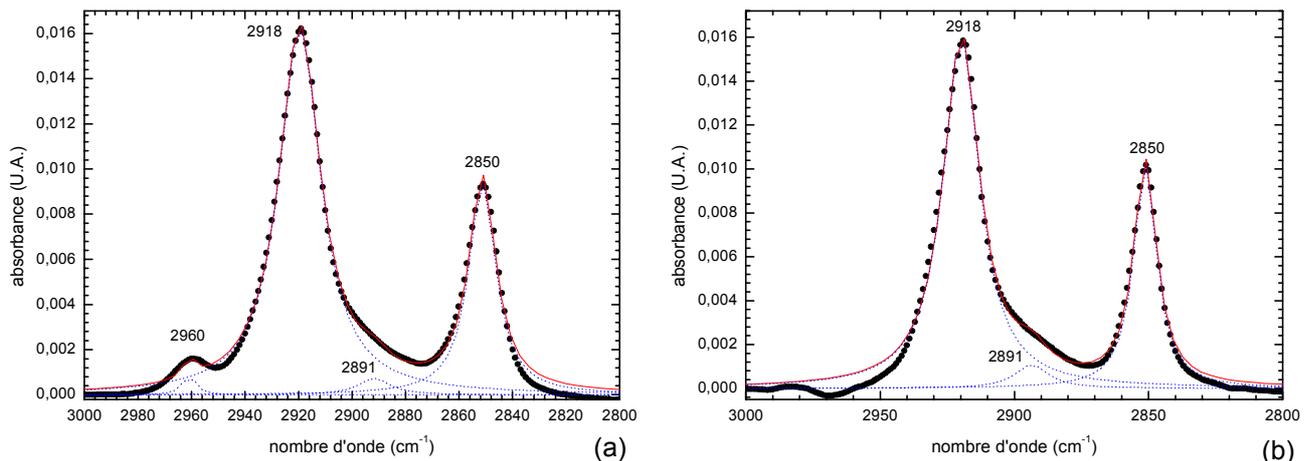


figure 4.12 : spectres infrarouges des liaisons C-H sur une monocouche d'OTS (a) sans polarisation, courbe expérimentale (●), ajustement par 4 lorentziennes (⋯), somme des lorentziennes (—). en (b) monocouche de HETS sans polarisation, courbe expérimentale (●), ajustements par 3 lorentziennes (⋯), somme des lorentziennes (—).

Une analyse complémentaire pour les plus faibles nombres d'onde est présentée à la figure 4.13. Un pic très large apparaît entre 1000 et 1150cm^{-1} . Cette zone complexe contient les pics causés par la formation de liaisons SiOSi, lors de la réticulation et de l'accrochage de la monocouche. Il y a apparition également d'une raie très intense située à $1468\pm 1\text{cm}^{-1}$ Il s'agit de la déformation dite ciseau (ou *scissor*) du groupe méthylène (CH_2)³⁹. De plus, le spectre de la monocouche de HETS possède un pic d'absorption plus faible vers $1645\pm 1\text{cm}^{-1}$ correspondant à la liaison vinyle⁴². Ces pics vinyle et ciseau se retrouvent également sur les monocouches de OETS et de TETS. Ils demeurent cependant plus faibles.

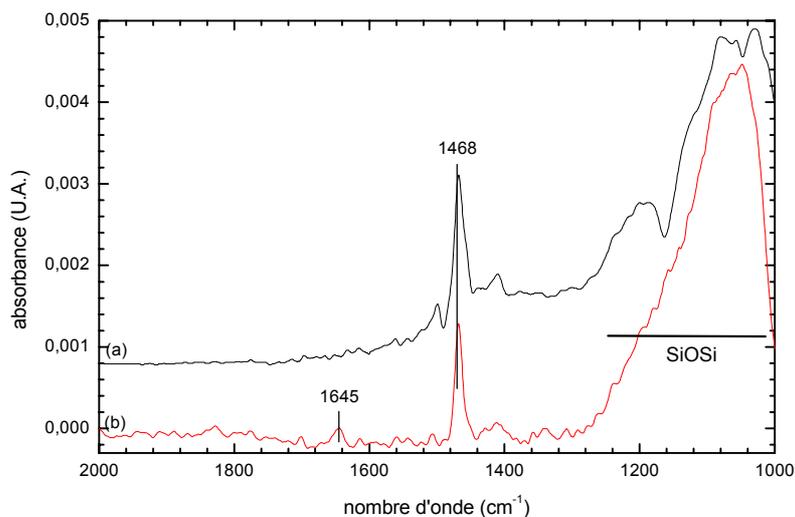


figure 4.13 : spectres infrarouges sans polarisation entre 2000 et 1000cm^{-1} sur une monocouche d'OTS (—) (a), et sur une monocouche de HETS (—) (b). Les spectres sont décalés pour une meilleure visibilité.

Comme détaillé au paragraphe 2.3.3, l'utilisation du cristal d'ATR permet de calculer le rapport dichroïque (D), qui nous donne l'angle d'inclinaison des molécules composant le film.

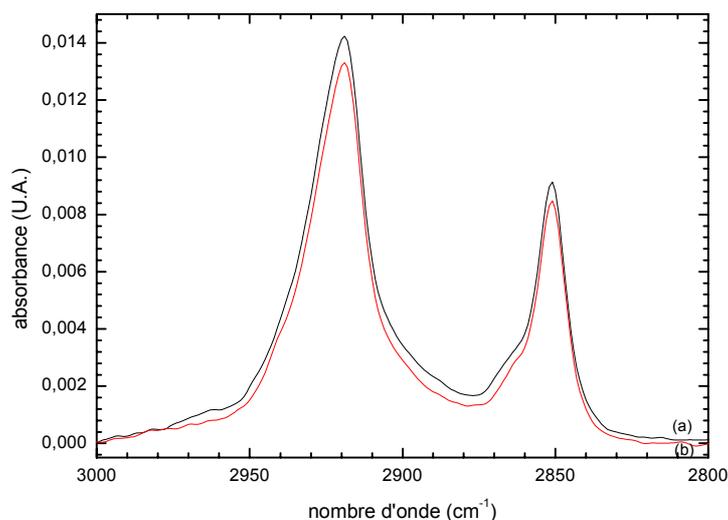


figure 4.14 : spectres infrarouges dans la région des méthylènes sur une monocouche de HETS, polarisé s (—) (a), et polarisé p (—) (b). Les pics s sont légèrement plus importants. Le rapport vaut $D=1,06\pm 0,02$.

Les spectres polarisés de la monocouche de HETS sont donnés en exemple à la figure 4.14. Le spectre polarisé s est légèrement plus important que celui polarisé p . Dans ce cas, le rapport des aires vaut $D=1,06\pm 0,02$, ce qui correspond à un angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale du substrat de $19\pm 5^\circ$, selon la relation 2.18. En moyenne, pour l'ensemble des monocouches de HETS et d'OTS, nous obtenons $D=1,04\pm 0,02$, ce qui correspond à une inclinaison de la molécule par rapport à la normale de la surface d'environ $20\pm 4^\circ$, selon la relation 2.18. *Tillman* et al.³⁵ mesurent respectivement 1,04 et 1,07 sur les pics antisymétrique et symétrique d'une monocouche d'OTS. Pour les monocouches de TETS et de OETS, ce rapport dichroïque vaut respectivement $1,00\pm 0,02$ et $0,97\pm 0,02$ soit un angle de $25\pm 2^\circ$ et de $28\pm 2^\circ$. Une fois de plus, nous constatons une plus faible densité de la monocouche avec la diminution de la longueur de la molécule greffée.

4.3.4.2 les monocouches fonctionnalisées

Après avoir étudié par spectroscopie IR la qualité des monocouches terminées vinyle après oxydation, nous allons pouvoir suivre toujours par spectroscopie IR les modifications chimiques apportées à la surface : l'oxydation puis l'estérification.

4.3.4.2.1 l'oxydation

La réaction d'oxydation (réaction 4.1) consiste à remplacer le groupement vinyle ($\text{CH}=\text{CH}_2$) par un groupement acide carboxylique (COOH). La figure 4.15 nous montre le spectre IR d'une

monocouche de HETS après oxydation. Les autres monocouches terminées vinyle font ressortir les mêmes pics d'absorption.

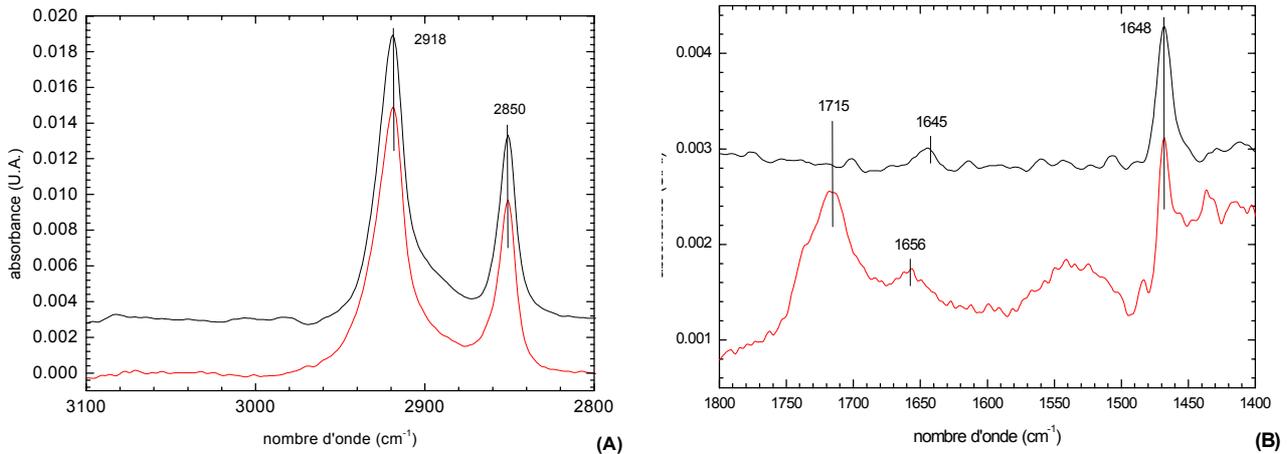


figure 4.15 : spectres infrarouges sans polarisation d'une monocouche de HETS après oxydation (—) comparés à ceux avant oxydation (—), en (a) les groupements méthylène et en (b) les groupements vinyle et acide carboxylique.

Les pics des méthylènes sortent à $2918 \pm 0,5$ et $2850 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ comme avant l'oxydation. De même, les ratios dichroïques conservent toujours la même valeur ($1,04 \pm 0,02$). Nous voyons donc que la réaction n'affecte pas la structure globale de la monocouche. Pour les plus faibles nombres d'onde (figure 4.15b), le pic d'absorption de la double liaison vinyle se retrouve à $1656 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, contre $1645 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ avant oxydation. Il est toutefois plus faible. Une partie de ces groupements ont donc réagi, comme en témoigne également l'apparition d'un pic très important à $1715 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ attribué à la liaison carbonyle (C=O) dans l'acide carboxylique (COOH)^{41,42}. Cette liaison est selon *Tillman et al.*¹¹ parallèle au plan du substrat. Nous retrouvons aussi le pic méthylène ciseau à $1468 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres IR nous montrent donc que la réaction s'est bien déroulée mais qu'elle n'est pas totale. La diminution de l'aire du pic de la double liaison carbone ($1645\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$) lors de l'oxydation, permet d'évaluer le rendement de la réaction d'oxydation :

$$r_{\text{ox}} = 1 - \frac{A_{\text{oxydé}}}{A_{\text{vinyle}}} \quad (4.4)$$

où $A_{\text{oxydé}}$ est l'aire du pic de la double liaison sur le spectre de l'échantillon oxydé, et A_{vinyle} l'aire de ce pic avant oxydation. Cependant, vu l'aire très faible des pics d'absorption, le calcul de l'aire dépend fortement des bornes que l'on pose de part et d'autre du pic pour calculer cette aire. Une estimation du rendement de l'oxydation calculée par cette méthode donne environ $r_{\text{ox}} = 70 \pm 25\%$ (en moyenne pour l'ensemble des monocouches). Cette valeur englobe l'ensemble des rendements obtenus en utilisant les angles de contact (paragraphe 4.3.1).

4.3.4.2.2 l'estérification

La troisième et dernière étape chimique, l'estérification, vient accrocher sur l'acide carboxylique un groupement riche en double liaison carbone (réaction 4.2). L'ensemble des monocouches a été caractérisé par spectroscopie IR. Nous présenterons ici celles à base de HETS, car comme précisé précédemment, elles donnent les meilleurs résultats.

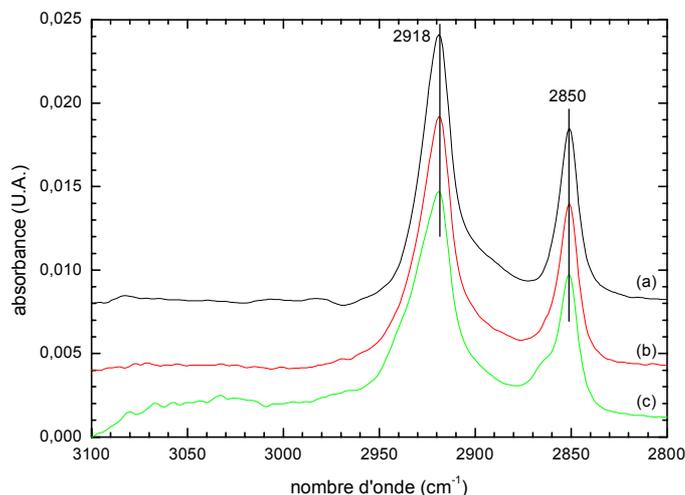


figure 4.16 : spectres IR en absorbance dans la région des modes C-H d'une monocouche de HETS (—) (a), de HETS oxydé (—) (b), et de HETS estérifié EDTM (—) (c). Les spectres sont décalés pour une meilleure visibilité.

Les pics d'absorption des groupements méthylènes demeurent inchangés (figure 4.16) lors de cette réaction, autant en position qu'en aire (comme après l'oxydation). Le ratio dichroïque reste également constant. Ceci montre une fois de plus que cette étape chimique n'affecte pas la structure des monocouches dans sa partie chaîne alkyle. Les monocouches restent dans le même degré d'ordre que celui obtenu lors de la silanisation.

Pour vérifier que la réaction s'est bien déroulée, les spectres doivent être étudiés pour les faibles nombres d'onde, où apparaissent les pics associés à la double liaison et au groupement carbonyle (C=O). Cette plage de fréquence est cependant perturbée par les pics d'absorption de l'eau, dont il est très difficile de s'affranchir totalement, même après une purge sous azote sèche très longue. De plus, nous utilisons toujours les mêmes cristaux d'ATR en les nettoyant. A force, ils deviennent beaucoup plus rugueux. C'est pourquoi les spectres sont toujours bruités dans cette région. L'ensemble des spectres est présenté à la figure 4.17.

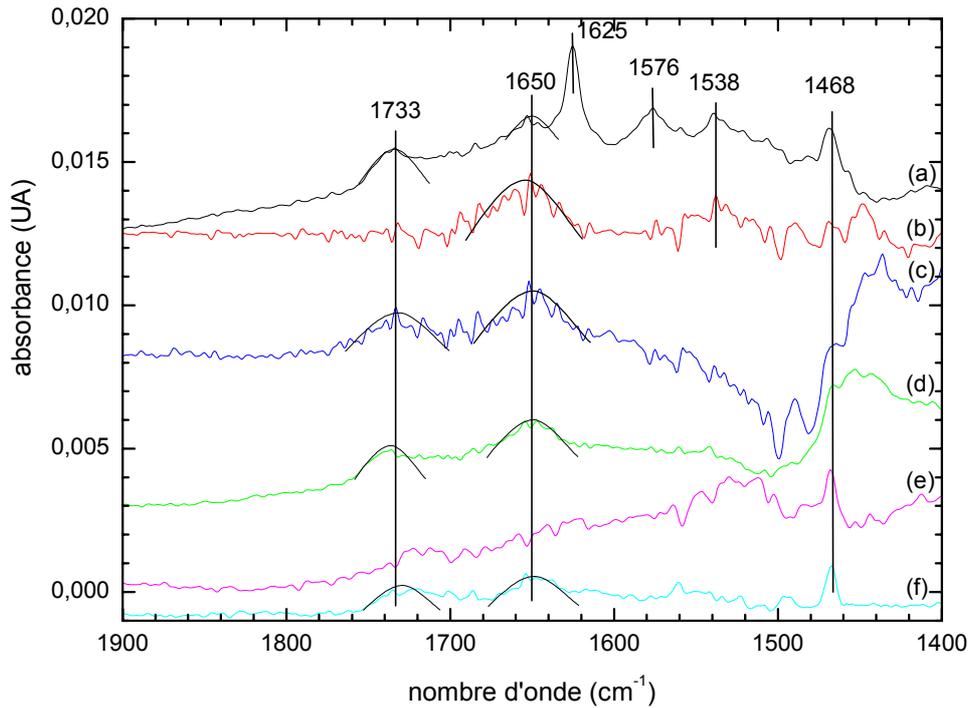


figure 4.17 : spectres infrarouges pour l'ensemble des monocouches fonctionnalisées dans la région des faibles nombres d'onde : phényle (—) (a), pyrène (—) (b), thiophène (—) (c), anthracène (—) (d), EDTM (—) (e), et EDBM (—) (f). Les spectres sont décalés pour une meilleure visibilité.

Sur l'ensemble des spectres, le pic d'absorption des doubles liaisons carbone est beaucoup plus marqué que lors de l'oxydation. Nous les voyons réapparaître à $1650 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Ce sont les groupements greffés par estérification qui viennent augmenter le nombre de ces liaisons dans la monocouche. Deuxième indice en faveur du greffage : le déplacement de 1721 ± 2 à $1735 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ de la liaison carbonyle (C=O). En effet, le pic de cette liaison est positionné différemment selon que cette liaison se trouve dans un ester ($\nu = 1730\text{-}1715 \text{ cm}^{-1}$) ou dans un acide carboxylique ($\nu = 1718\text{-}1711 \text{ cm}^{-1}$)⁴³. Il est à noter le cas différent du groupement phényle (alcool benzylique). Des pics propres à cette structure benzénique^{44,41}, ressortent à 1625 ± 1 , 1576 ± 1 , et $1538 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres des trois étapes chimiques menant à la formation de la monocouche fonctionnalisée sont résumés à la figure 4.18, au travers de l'évolution des pics vinyle et carbonyle.

Nous retrouvons les comportements décrits précédemment : l'oxydation fait apparaître le pic carbonyle et diminuer le pic vinyle. L'estérification quant à elle vient déplacer la position du pic carbonyle vers les nombres d'onde plus élevés et fait augmenter l'aire du pic double liaison carbone (C=C).

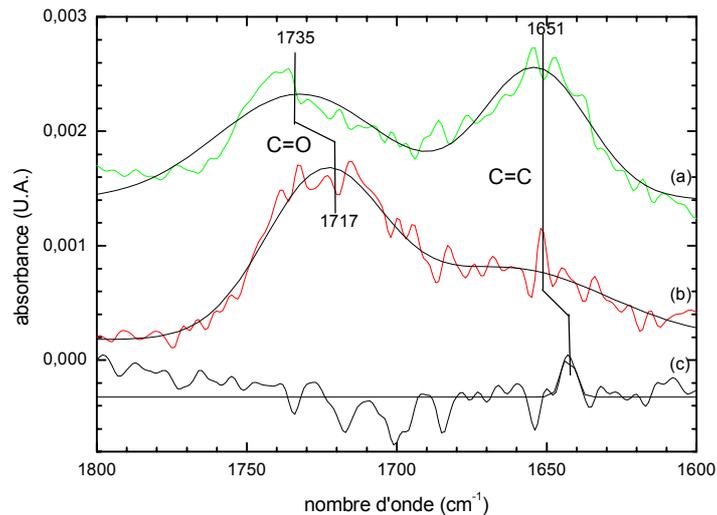


figure 4.18 : suivi des pics d'absorption en IR des groupements c=c et carbonyle pour chaque étape chimique menant à une monocouche de HETS fonctionnalisée anthracène : la monocouche de HETS (—) (c), HETS oxydée (—) (b) et HETS fonctionnalisée anthracène (—) (a). Les spectres sont décalés pour une meilleure visibilité.

Ces différentes analyses en spectroscopie IR viennent valider le protocole de greffage des monocouches fonctionnalisées. Chaque étape chimique est validée par la présence ou non de pic d'absorption lié à la liaison mise en jeu dans la réaction. Cependant, comme chaque réaction n'est pas totale, il est bien évident que la structure finale possède encore des groupements vinyles non oxydés et des groupements acides carboxyliques. L'oxydation possède un rendement calculé avec les angles de contact compris entre 95 et 67% (paragraphe 4.3.1). L'estérification a un rendement théorique de 66%²⁷, mais lors du greffage d'un groupement conjugué, celui-ci possédant une aire par molécule plus élevée que la chaîne et l'acide carboxylique, il vient cacher d'autres liaisons acides carboxyliques qui ne pourront pas réagir avec un alcool de la solution. Nous remarquons ainsi que la structure finale est très hétérogène, une représentation schématique est donnée à la figure 4.19.

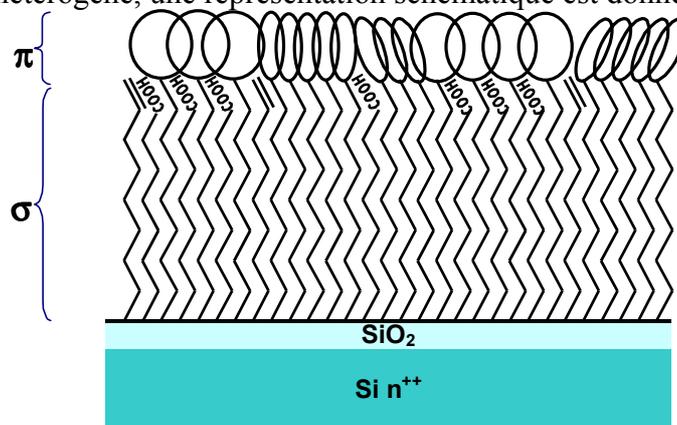


figure 4.19 : schéma représentant la structure de nos monocouches : La surface est un mélange de groupements plus ou moins ordonnés, en dessous desquels nous avons la présence résiduelle de groupements vinyle et acide carboxylique, qui n'ont pas réagi durant les différentes réactions chimiques.

4.3.5 diffraction X

Pour connaître le degré d'ordre de la monocouche, la diffraction X en incidence rasante est l'outil idéal. Elle détermine le degré d'ordre du réseau formé par les monocouches ainsi que les caractéristiques de ce réseau (voir paragraphe 2.5). Des expériences de diffraction X sur ces films ont été réalisées au *Lure* à Orsay.

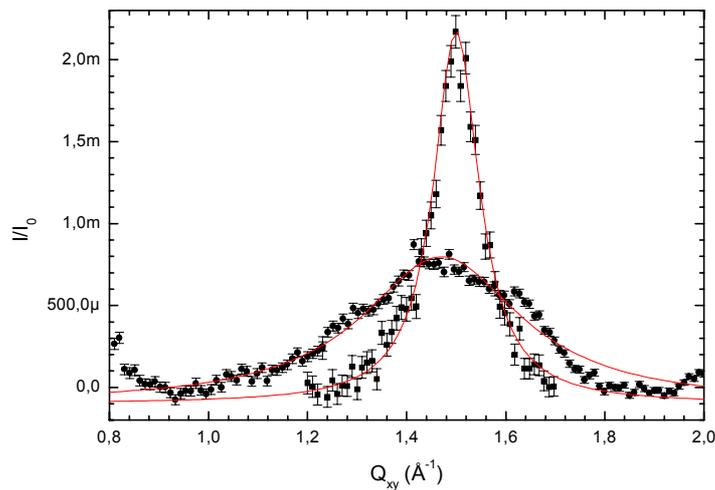


figure 4.20 : pic de diffraction en incidence rasante d'une monocouche de TETS terminée phényle (●) et d'une monocouche d'OTS (■).

A la figure 4.20, les pics de diffraction d'une monocouche fonctionnalisée (TETS terminée phényle) et d'une monocouche d'OTS qui nous sert encore une fois de référence sont présentés. De l'ensemble des monocouches fonctionnalisées (anthracène, thiophène, pyrène et phényle), seules celles fonctionnalisées phényle font ressortir un pic de diffraction.

Le pic obtenu sur la monocouche d'OTS est représentatif des pics obtenus par ailleurs^{45,43}. Si nous supposons que la monocouche forme un réseau hexagonal, comme nous l'avons vu (voir paragraphe 2.5), il est possible de remonter au paramètre de ce réseau. Les caractéristiques des ajustements des pics (position Q_{10} et largeur à mi-hauteur ΔQ) nous donnent d la distance réticulaire, a le paramètre de maille, l_c la longueur de cohérence et A l'aire moyenne d'une molécule (voir paragraphe 2.5).

| monocouche | Q_{10} (en \AA^{-1}) | ΔQ (en \AA^{-1}) | d (en \AA) | a (en \AA) | l_c (en \AA) | A (en \AA^2) |
|--------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| OTS | $1,500 \pm 0,003$ | $0,11 \pm 2$ | $4,19 \pm 0,2$ | $4,8 \pm 0,2$ | 50 ± 2 | $20,2 \pm 0,2$ |
| TETS phényle | $1,464 \pm 0,003$ | $0,48 \pm 2$ | $4,29 \pm 0,2$ | $4,9 \pm 0,2$ | 11 ± 2 | $20,8 \pm 0,1$ |

tableau 4.2 : caractéristiques des pics de diffraction d'une monocouche d'OTS et de TETS fonctionnalisée phényle : position du pic Q_{10} , largeur à mi-hauteur du pic ΔQ donnée qui permet de déterminer d la distance réticulaire, a le paramètre de maille, l_c la longueur de cohérence et A l'aire moyenne d'une molécule.

Les résultats obtenus sur une monocouche d'OTS sont en accord avec la littérature⁴⁵. Le paramètre de maille de $4,8\text{\AA}$ mesuré est à comparer à des mesures de diffraction électronique, où *Kojio et al.*⁴⁶ trouvent $4,2\text{\AA}$. Ces valeurs témoignent d'une monocouche dense et ordonnée, et de l'existence d'un ordre à courte portée. L'ordre n'est cependant pas aussi important que dans le cas des cristaux. Nous remontons à l'aire occupée par une molécule sur le substrat, $20,2 \pm 0,2\text{\AA}^2$ résultat en parfait accord avec la littérature^{28,45,43}.

La position du pic de la monocouche fonctionnalisée phényle est très proche de celle observée sur l'OTS, $1,47\text{\AA}^{-1}$ ici contre $1,5\text{\AA}^{-1}$ pour l'OTS. Cette valeur permet d'obtenir un paramètre de maille (a) et une aire par molécule (A) proches de ce que l'on a obtenu pour l'OTS. Par contre, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est plus importante ici, signe d'un ordre à plus courte portée : 11\AA pour la couche fonctionnalisée contre 50\AA pour l'OTS. Cet ordre plus faible pour la monocouche fonctionnalisée peut s'expliquer soit par le désordre plus important des chaînes aliphatiques, du peut être à l'oxydation qui forme une liaison $C=O$ très encombrante (elle viendrait détruire l'ordre), soit à un faible degré d'organisation des phényles en surface lors de l'estérification. Cette dernière solution semble plus pertinente, car nous avons vu par les mesures de spectroscopie IR que les chaînes restaient bien denses et ordonnées lors des étapes de modification chimique.

Seule la monocouche fonctionnalisée phényle laisse apparaître un pic de diffraction (c'est elle également qui présente les pics IR les plus intenses -figure 4.17-). Or, il est le seul à avoir été synthétisé sans xylène. Ce solvant est remplacé par l'alcool benzylique. Cette différence de solvant pourrait expliquer que dans ce cas, le rendement de l'estérification soit plus important, et donc cette monocouche possède des groupements conjugués mieux ordonnés.

4.4 stabilité thermique des monocouches

La stabilité de ces monocouches en température est importante avant d'envisager la moindre utilisation pratique de ces nouveaux matériaux. Pour évaluer cette stabilité thermique, nous avons effectué des recuits de 30 minutes, sous atmosphère inerte, afin d'éviter toute oxydation des chaînes hydrocarbonées. L'échantillon est placé dans une ampoule scellée, en atmosphère d'hélium haute pureté avec une faible quantité résiduelle d'oxygène (0,5 ppm), à une pression de 0,5 bar. Les

échantillons après le recuit ont été caractérisés par la mesure d'angle de contact et par la mesure de l'épaisseur du film par ellipsométrie. Nous avons d'abord réalisé ces recuits sur des monocouches non fonctionnalisées (TETS et OTS), puis sur une monocouche de HETS fonctionnalisée phényle.

4.4.1 les monocouches non fonctionnalisées

L'épaisseur et l'angle de contact avec l'eau pour les monocouches d'OTS sont présentés à la figure 4.21.

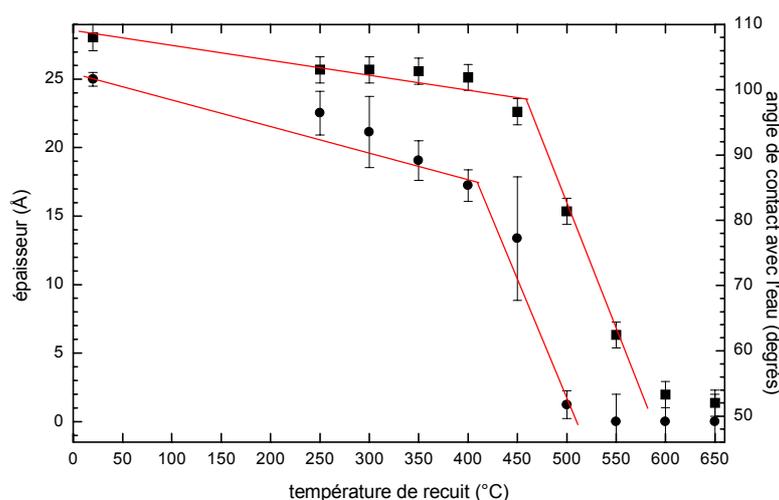


figure 4.21 : évolution de l'épaisseur (●) et de l'angle de contact avec l'eau (■) de la monocouche d'OTS en fonction de la température de recuit.

Nous observons deux régimes : un compris entre la température ambiante et 400-450°C, et un autre au-delà. Dans le premier régime, l'épaisseur et l'angle décroissent doucement. Dans le second, ces grandeurs chutent brutalement. Ces deux régimes ont également été observés par des mesures en spectroscopie IR⁴⁷. L'épaisseur devient nulle vers 500°C, et l'angle de contact se stabilise vers 650°C à une valeur de 52°. Ces deux régimes ont été également observés par *Sung et al.*⁴⁸ sur des recuits d'alcènes greffés sur silicium sans oxyde. Selon eux, le second régime est à associer à la désorption des molécules sur la surface.

Dans notre cas, la température seuil où la désorption devient importante est comprise entre 400 et 450°C. Cette valeur est en accord avec *Kluth et al.*⁴⁹ qui mesurent une température seuil de 467°C sur des monocouches d'octadécyltrichlorosilane, lors de recuits de 30 minutes également.

Nous observons un décalage de 100°C entre les deux courbes d'angle de contact et d'épaisseur : l'angle décroît après l'épaisseur. Egalement, l'angle de contact demeure élevé (entre 50 et 60°) alors que l'épaisseur mesurée est nulle. Ceci se comprend si l'on considère les molécules couchées sur la surface : l'épaisseur est de quelques angströms soit la résolution de l'ellipsomètre, et lors de la

mesure de l'angle de contact, la goutte d'eau sonde la présence de ces quelques molécules restant sur la surface induisant un angle relativement important.

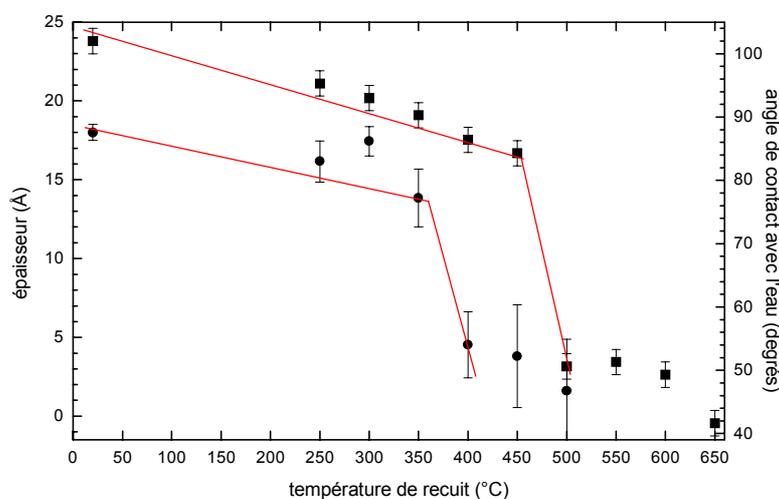


figure 4.22 : évolution de l'épaisseur (●) et de l'angle de contact avec l'eau (■) de la monocouche de TETS en fonction de la température de recuit.

Pour les monocouches de TETS, les comportements de l'angle de contact avec l'eau et de l'épaisseur (figure 4.22) demeurent comparables à ceux de la monocouche d'OTS. Nous retrouvons les deux régimes de part et d'autre de la température de 350-450°C. Le décalage entre la chute de l'angle de contact et de l'épaisseur est toujours présent. Ces monocouches possèdent donc les mêmes propriétés de stabilité thermique que la monocouche d'OTS, bien que les molécules de TETS soient plus courtes de 4 méthylènes. *Kluth et al.*⁴⁹ ont également trouvé une température seuil identique pour des recuits sur des monocouches d'alkyltrichlorosilane de 4, 8 et 18 carbones.

Une caractérisation par AFM des monocouches d'OTS lors des recuits fait ressortir une différence de la topographie de surface. La manifestation la plus claire de la dégradation de la surface avec l'augmentation de la température, réside dans l'augmentation de la rugosité RMS mesurée par AFM sur une surface de 15 x 15µm (voir figure 4.23).

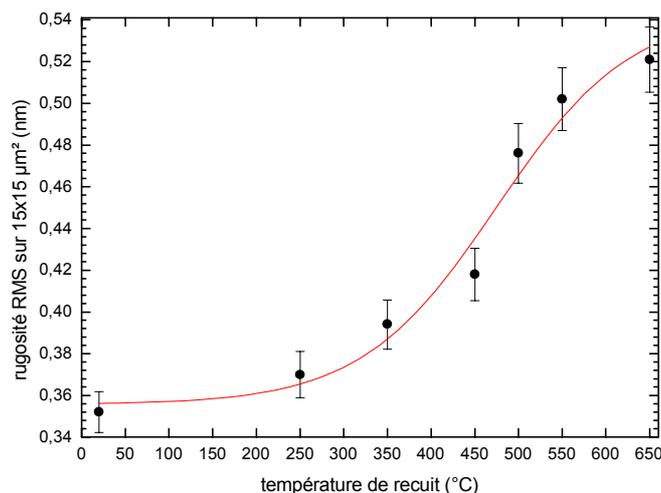


figure 4.23 : variation de la rugosité RMS, mesurée par AFM sur une surface de 15 x 15 µm en fonction de la température de recuit d'une monocouche d'OTS.

La rugosité RMS mesurée en fonction de la température de recuit montre un décollement de la rugosité pour une température de 300°C en accord avec les mesures d'épaisseur et d'angle de contact présentées précédemment. Cette augmentation de rugosité montre la dégradation non uniforme de la monocouche d'OTS avec la température. A 650°C, la rugosité est de 0,52nm alors qu'à 20°C elle est de 0,35nm. Une modification de la topographie de la monocouche avec la température du recuit a aussi été obtenue par *Calistri-Yeh et al.*⁵⁰ sur une monocouche d'OTS. Cette modification induit une augmentation de la rugosité.

Cette rugosité importante que nous mesurons aux hautes températures, montre une fois de plus, la présence résiduelle de molécules sur la surface après un recuit à 650°C. En effet, si le substrat était nu, nous devrions retrouver la rugosité du substrat de l'ordre de 0,36nm.

4.4.2 les monocouches fonctionnalisées

Nous étudierons ici, le cas de la monocouche de TETS fonctionnalisée phényle. L'objectif est d'essayer de déterminer si la molécule greffée se casse en deux sous l'effet de la température, ou si elle se désorbe du substrat. L'épaisseur et l'angle de contact avec l'eau pour les recuits de cette monocouche fonctionnalisée sont présentés à la figure 4.24.

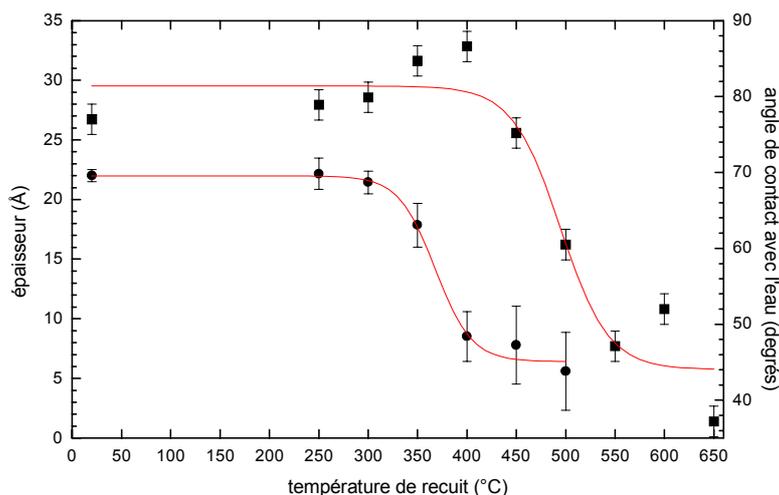


figure 4.24 : évolution de l'épaisseur (●) et de l'angle de contact avec l'eau (■) de la monocouche de TETS fonctionnalisée phényle en fonction de la température de recuit.

L'épaisseur et l'angle de contact sur la monocouche de TETS fonctionnalisée phényle chutent également vers 350-450°C, comme les monocouches présentées précédemment. De plus, ici l'angle de contact augmente de façon significative vers 400°C alors que l'épaisseur diminue. Ensuite, l'angle de contact chute. Cette augmentation du degré d'hydrophobicité de la monocouche est propre aux monocouches fonctionnalisées. Peut être est-elle due à une rupture d'une liaison de la monocouche qui laisserait apparaître une espèce chimique hydrophobe à la surface ? Selon *Kluth et al.*⁴⁹, lors de la désorption, la rupture se produit sur une liaison C-C ou Si-C. Si la liaison C-C cède, nous aurons effectivement des groupements méthyles ou méthylène hydrophobes qui apparaîtront à la surface.

Ces études de stabilité en température démontrent que les monocouches d'alkylsilane endurent des températures de 350°C pendant 30 minutes sans subir trop de dommages. Au-delà de cette température, la désorption des molécules devient plus importante. Cette température seuil est un peu plus faible que *Kluth et al.*⁴⁹ qui trouvent 467°C pour des recuits de 30 minutes, tandis que *Calistri-Yeh et al.*⁵⁰ lors de recuits de 2h, observent des changements vers 125-155°C.

4.5 caractérisation électrique

Maintenant que les caractérisations structurales des monocouches fonctionnalisées ont été réalisées ; nous allons pouvoir nous intéresser aux propriétés électriques de ces assemblages moléculaires. Pour cela, nous allons mesurer les courants continus au travers du film. Nous verrons que ces structures présentent un effet redresseur de courant. Nous expliquerons l'origine de cette rectification. Nous étudierons enfin le comportement dynamique (capacité).

4.5.1 de bons isolants en épaisseur

Nous allons d'abord étudier les propriétés de transport électrique au travers des monocouches non fonctionnalisées (OTS, OETS, TETS, et HETS). Ensuite, nous les comparerons aux monocouches fonctionnalisées. Les contacts sont pris selon la méthode décrite au paragraphe 2.6.1.

4.5.1.1 les monocouches non fonctionnalisées

Les densités de courant (courant divisé par l'aire de la surface de contact) mesurées sur une aire de plot de 10^{-4}cm^2 , au travers des monocouches terminées vinyle et méthyle, et pour des tensions appliquées entre -1V et 1V , sont données à la figure 4.25. Nous comparons à une mesure de référence sans la monocouche, c'est à dire l'électrode directement sur l'oxyde de silicium.

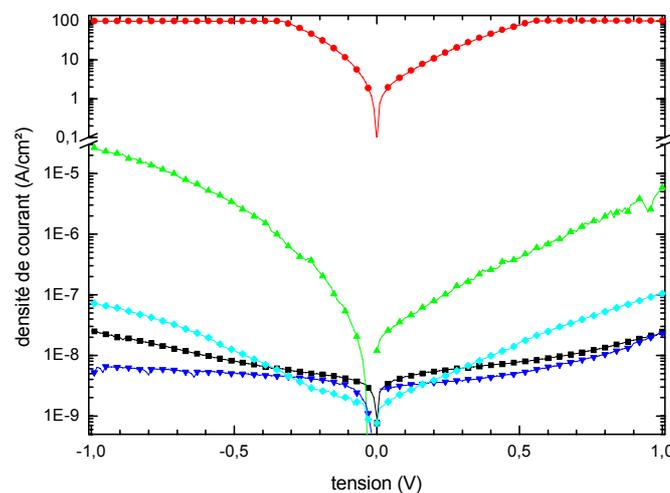


figure 4.25 : valeur absolue de la densité de courant en fonction de la tension appliquée au plot, sur le substrat sans monocouche (structure Aluminium/Oxyde/Silicium) (●), sur une monocouche d'OTS (■), de HETS (▼), de TETS (◆) et de OETS (▲).

Le fait d'ajouter une monocouche sur le substrat diminue les courants de fuite d'une dizaine de décades pour les chaînes les plus longues. La monocouche possède donc bien des propriétés isolantes très marquées. L'oxyde natif de silicium d'environ 2nm, mal contrôlé à la surface du substrat, intervient peu dans ce comportement isolant⁴. Des monocouches d'alcènes greffées directement sur le silicium, donc sans la présence de cet oxyde, possèdent les mêmes propriétés isolantes⁵¹. Nous remarquons des différences de densité de courant selon les monocouches. Plus la monocouche est constituée de molécules courtes, plus les courants de fuite sont importants. Les monocouches de HETS et d'OTS respectivement 17 et 18 carbones possèdent toutes deux des courants de fuite d'environ 10^{-8}A.cm^{-2} à 1V . Les monocouches de TETS de 14 carbones sont décalées d'une décade à 10^{-7}A.cm^{-2} et les OETS de 8 carbones de 3 décades à 10^{-5}A.cm^{-2} .

Pour des tensions très faibles (inférieure à 0,2V), le courant est proportionnel à la tension : le régime est ohmique (figure 4.26).

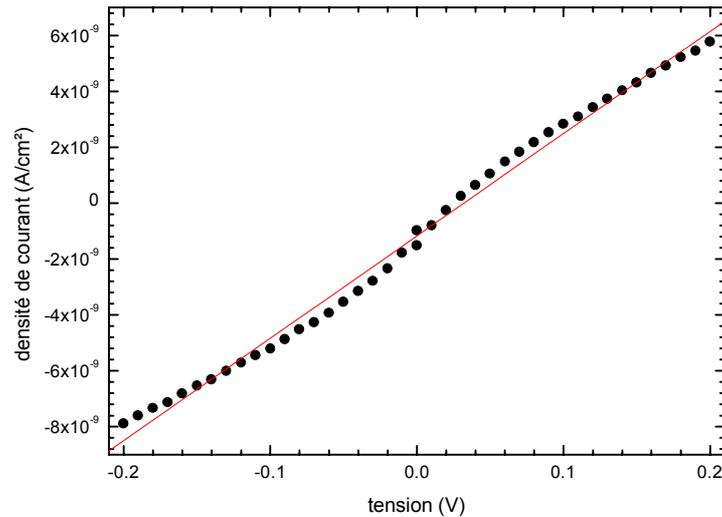


figure 4.26 : densité de courant en fonction de la tension appliquée au plot. La tension est comprise entre – 0,2V et 0,2V. Nous sommes dans le cas du régime ohmique. Ici l'échelle est linéaire.

La conductivité (σ) du film peut être calculée à partir de la densité de courant (J) et de la tension (V) selon :

$$\sigma = e \left(\frac{dJ}{dV} \right)_{V < 0,2V} \quad (4.5)$$

Le tableau 4.3 présente la valeur moyenne de la conductivité calculée à l'aide de la relation 3.5 et avec l'épaisseur du film mesurée par ellipsométrie (paragraphe 4.3.2) (cas du régime ohmique), J_{1V} la densité de courant à 1V (cas de la conduction par effet tunnel) ainsi que le ratio rectificateur (RR) définit comme :

$$RR = - \frac{I_{-1V}}{I_{1V}} \quad (4.6)$$

avec I_{1V} le courant à 1V, et I_{-1V} le courant à -1V. Les valeurs ont été obtenues en faisant la moyenne sur l'ensemble de nos mesures (une dizaine). L'écart type de ces mesures est posé égal à l'incertitude (voir l'exemple de la densité de courant à 1V de l'OTS à la figure 4.27).

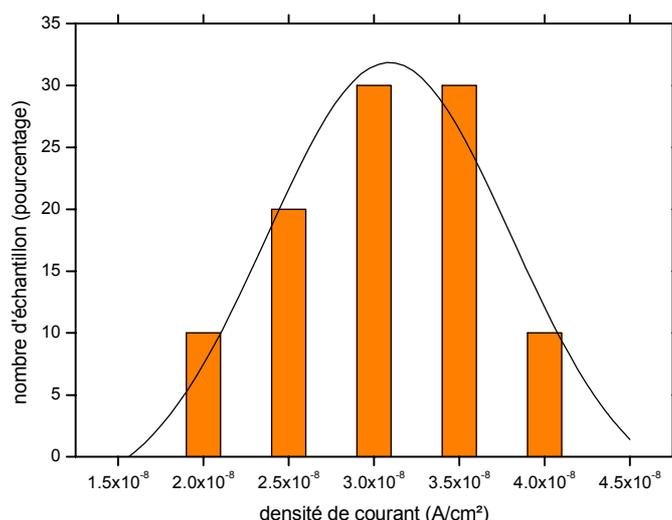


figure 4.27 : exemple de calcul de la valeur moyenne de la densité de courant à 1V de la monocouche d'OTS. La valeur moyenne est la valeur sur laquelle la gaussienne est centrée. L'incertitude est la moitié de la largeur à mi-hauteur de la gaussienne.

| monocouche | σ (en S.cm ⁻¹) | J_{-1V} (en A.cm ⁻²) | J_{1V} (en A.cm ⁻²) | RR |
|------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| OTS | $(1,0\pm 0,1)\times 10^{-14}$ | $-(3,3\pm 0,4)\times 10^{-8}$ | $(3,3\pm 0,5)\times 10^{-8}$ | $1,0\pm 0,8$ |
| HETS | $(6,1\pm 1,5)\times 10^{-15}$ | $-(1,9\pm 1,3)\times 10^{-8}$ | $(4,8\pm 0,4)\times 10^{-8}$ | $0,4\pm 0,2$ |
| TETS | $(6,7\pm 3,6)\times 10^{-15}$ | $-(4,7\pm 3,5)\times 10^{-7}$ | $(2,7\pm 1,9)\times 10^{-7}$ | $1,7\pm 1,9$ |
| OETS | $(5\pm 7)\times 10^{-12}$ | $-(5\pm 4)\times 10^{-4}$ | $(3\pm 3)\times 10^{-4}$ | $5,5\pm 4,7$ |

tableau 4.3 : caractéristiques électriques moyennes des monocouches non fonctionnalisées obtenues sur des plots de 10^{-4} cm² : conductivité (σ) obtenue par ajustement par une fonction linéaire du graphique J(V) pour $|V|<0,2V$, densité de courant à $-1V$ et $1V$ (J_{-1V} et J_{1V}) et le ratio rectificateur de courant (RR). L'incertitude est calculée en tenant compte de l'ensemble des mesures (une dizaine par échantillon). Elle est posée égale à l'écart type.

Les valeurs de conductivité sont très faibles, autour de 10^{-14} S.cm⁻¹ sauf pour la monocouche de OETS qui n'est pas très dense et ordonnée. Les densités de courant sont également très faibles : vers 3×10^{-8} A.cm⁻² pour les monocouches d'OTS et de HETS. Puis, la valeur décroît pour les monocouches constituées de molécules plus courtes. Quant au ratio rectificateur, il se situe autour de 1 ce qui montre que le courant est globalement symétrique pour ces structures, hormis pour la monocouche de HETS dont la valeur est plus élevée, mais dont la barre d'erreur est plus importante. Cette valeur n'est donc pas significative.

Les monocouches sont donc de bons isolants comme nous l'avons précisé dans le tableau 1.1. Cette valeur de la conductivité est identique à celle obtenue pour les alkylthiols de longueur similaire : *Rampi et al.*³ mesurent une conductivité de $(6\pm 2)\cdot 10^{-15}$ S.cm⁻¹.

La dépendance des densités de courant à 1V avec la longueur de la molécule greffée, est tracée à la figure 4.28.

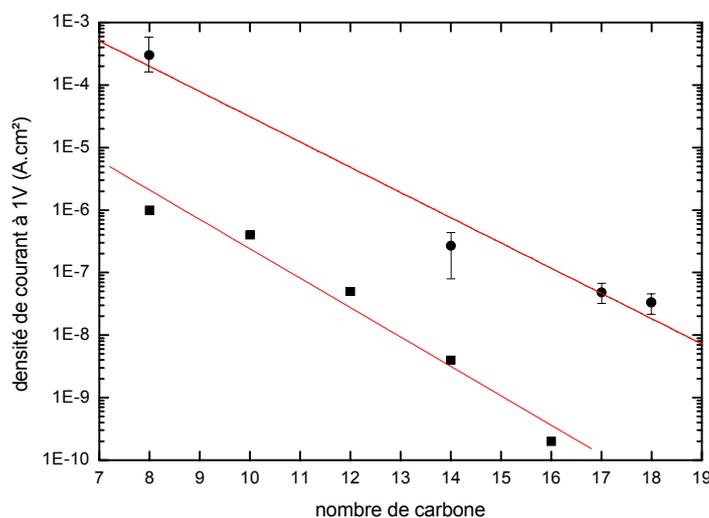


figure 4.28 : dépendance des densités de courant à 1V avec le nombre de méthylène de la molécule composant la monocouche. Nos mesures du tableau 4.3 (●) sont comparées à celles de *Holmlin et al.*⁵³ (■) réalisées sur des alkylthiols de différentes longueurs. Pour ces auteurs, les mesures ont été réalisées avec 2 monocouches entre les électrodes et à une tension de 0,5V.

La conductivité est dominée par une conduction de type tunnel. Elle peut se mettre sous la forme⁵² :

$$I_{\text{tunnel}} = I_0 e^{-\alpha\sqrt{\Delta}d} \quad (4.7)$$

avec I_0 une constante, α un coefficient, Δ la hauteur de barrière et d l'épaisseur de la monocouche. Cette dépendance exponentielle avec la longueur de la molécule se retrouve expérimentalement à la figure 4.28. Le logarithme de la conductivité en fonction de la longueur de la molécule de la monocouche est bien linéaire. Nous avons comparé nos mesures à celles de *Holmlin et al.*⁵³ réalisées sur des alkylthiols. Leurs électrodes possèdent deux monocouches d'alkylthiol, c'est pourquoi leurs valeurs de densité de courant sont plus faibles que les nôtres. De plus, ces densités ont été mesurées à 0,5V contre 1V pour nos échantillons. Ces valeurs sont en parfait accord avec les nôtres. Nous retrouvons cette dépendance exponentielle de la conductivité selon la relation 4.7. La pente est à peu près la même que celle que nous mesurons. *Holmlin et al.* obtiennent une pente de $0,37\pm 0,04\text{\AA}^{-1}$ contre $0,32\pm 0,04\text{\AA}^{-1}$ dans notre cas. De même, par *conducting AFM*, *Wold et al.*⁵⁴ observent également des comportements similaires sur des monocouches d'alkylthiols de différentes longueurs.

L'augmentation de la densité de courant pour les chaînes courtes est causée par l'effet tunnel car l'épaisseur du film est moins importante. Une autre possibilité, peut être la monocouche qui est plus désordonnée quand les molécules sont plus courtes comme nous l'avons vu lors des caractérisations structurales. Or, comme nos mesures sont proches de celles de *Holmlin et al.*, qui ne possèdent pas de défauts dans leurs monocouches, nous pouvons dire que l'augmentation du courant est causée par l'effet tunnel.

L'ensemble des mesures électriques présentées est réalisé avec des plots de contact de 10^{-4} cm^2 . La figure 4.29 présente la conductance d'une monocouche d'OTS pour des aires de plots plus grandes, afin d'analyser l'influence de cette aire sur la conductivité. La conductance est calculée pour des tensions faibles (inférieures à 0,2V), cas du régime ohmique, en fonction de l'aire des plots où est appliquée cette tension.

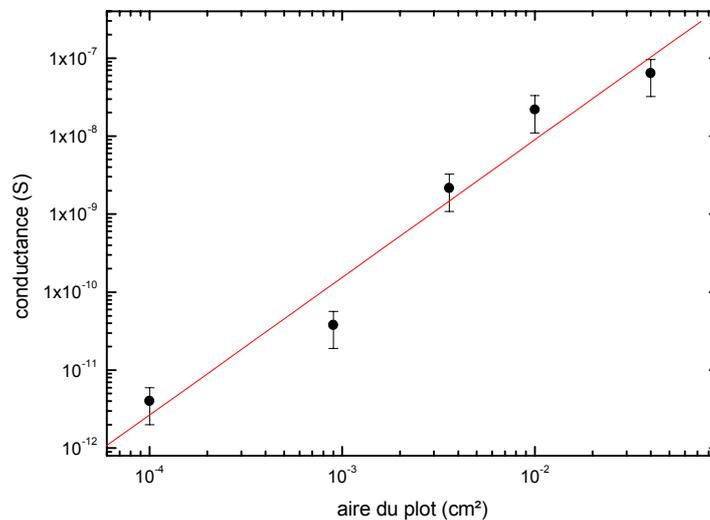


figure 4.29 : conductance au travers d'une monocouche d'OTS en fonction de l'aire du plot de contact où est appliquée la tension. Cette tension est comprise entre $-0,2\text{V}$ et $0,2\text{V}$, le régime est donc ohmique.

Cette figure montre que la conductance est bien proportionnelle à l'aire du plot, ce qui confirme le comportement ohmique de la conduction. La pente de la droite ajustée permet de remonter à la conductivité selon la relation :

$$\sigma = \frac{e}{A} G \quad (4.8)$$

avec e l'épaisseur de la monocouche, A l'aire des plots, G la conductance pour des tensions comprises entre $-0,2$ et $0,2\text{V}$, et σ la conductivité. L'ajustement donne une valeur de la conductivité de $4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$, valeur plus importante que celle calculée pour les petits plots. La différence peut s'expliquer par la présence de défauts dans la monocouche plus nombreux dus à l'augmentation des aires des plots. Ceci a pour effet d'augmenter les courants de fuite au travers de la monocouche.

4.5.1.2 les monocouches fonctionnalisées

Nous allons analyser maintenant l'influence du groupement conjugué, sur les propriétés électriques des monocouches. A la figure 4.30, une courbe caractéristique est présentée en exemple, pour chaque monocouche de HETS fonctionnalisée.

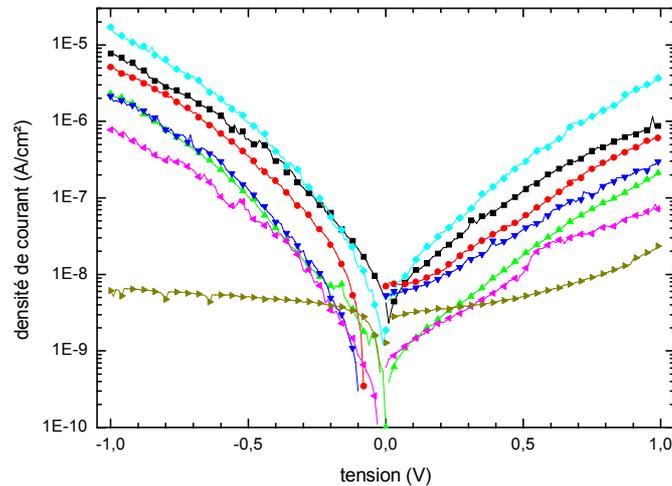


figure 4.30 : exemple de courbe valeur absolue de la densité de courant, en fonction de la tension appliquée au plot sur le substrat avec la monocouche de HETS fonctionnalisée phényle (■), pyrène (●), anthracène (▲), thiophène (♦), EDTM (▼) et EDBM (◆). Le HETS est présenté en référence (►).

Ces caractéristiques électriques montrent clairement deux effets de la fonctionnalisation : une augmentation du courant (de 1 à 3 décades), et une asymétrie par rapport à la tension. Le courant à 1V est systématiquement plus petit que celui à $-1V$. Nous avons donc un effet redresseur sur ces structures. Cet effet est dû aux groupements conjugués greffés car il n'apparaissait pas sur les monocouches non fonctionnalisées. L'augmentation du courant est en accord avec *Holmlin et al.*⁵³ qui observent cette augmentation du courant, avec la présence d'un groupement phényle sur leurs monocouches d'alkylthiols. Cet effet est attribué au facteur $\alpha\sqrt{\Delta}$ de la relation 4.7, qui est plus faible pour ces groupements.

Pour caractériser cet effet, nous introduisons deux grandeurs : le ratio rectificateur défini au paragraphe 4.5.1.1 et la tension seuil (V_s). Cette dernière est définie comme étant la tension au-delà de laquelle le courant augmente de manière importante. Concrètement, elle est obtenue en ajustant par une droite le courant obtenu pour des tensions supérieures à 0,8V (ou inférieure à $-0,8V$ si l'effet est négatif). L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses nous donne la tension de seuil (voir l'exemple sur la figure 4.31).

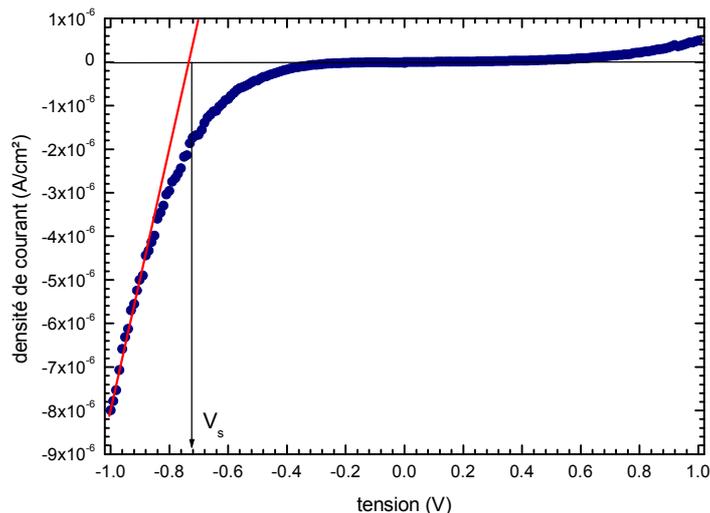


figure 4.31 : meilleure caractéristique électrique : densité de courant en fonction de la tension appliquée, obtenue sur une monocouche de HETS fonctionnalisée thiophène. Dans cet exemple, le ratio rectificateur (RR) vaut 16 et la tension de seuil (V_s) vaut 0,71V.

L'ensemble des caractéristiques électriques (conductivité du film σ -, densité de courant à 1V $-J_{1V}$ -, ratio rectificateur $-RR$ - et la tension seuil $-V_c$ -) sont présentés dans le tableau 4.4.

| monocouche | σ (en S.cm ⁻¹) | J_{-1V} (en A.cm ⁻²) | J_{1V} (en A.cm ⁻²) | RR | V_s |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------|------------------|
| HETS oxydé | $(8,1\pm 2,3).10^{-15}$ | $-(9,5\pm 1,6).10^{-8}$ | $(3,8\pm 0,8).10^{-8}$ | 2 \pm 4 | (a) |
| HETS + phényle | $(9,2\pm 6,1).10^{-14}$ | $-(1,2\pm 0,7).10^{-5}$ | $(4,0\pm 4,0).10^{-6}$ | 5 \pm 3 | -0,64 \pm 0,07 |
| HETS + pyrène | $(3,8\pm 2,7).10^{-14}$ | $-(1,4\pm 1,1).10^{-5}$ | $(2,0\pm 3,0).10^{-6}$ | 9 \pm 3 | -0,68 \pm 0,02 |
| HETS + thiophène | $(1,2\pm 1,4).10^{-13}$ | $-(3,4\pm 4,5).10^{-5}$ | $(1,3\pm 1,8).10^{-6}$ | 3 \pm 1 | -0,65 \pm 0,07 |
| HETS + anthracène | $(9,0\pm 5,0).10^{-14}$ | $-(1,1\pm 2,6).10^{-5}$ | $(1,0\pm 2,0).10^{-6}$ | 8 \pm 3 | -0,70 \pm 0,02 |
| HETS + EDTM | $(2,0\pm 3,0).10^{-14}$ | $-(6,1\pm 8,9).10^{-6}$ | $(4,0\pm 2,0).10^{-8}$ | 8 \pm 2 | -0,68 \pm 0,04 |
| HETS + EDBM | $(3,0\pm 6,0).10^{-12}$ | $-(5,7\pm 12,3).10^{-4}$ | $(2,0\pm 3,0).10^{-4}$ | 5 \pm 3 | -0,68 \pm 0,01 |
| TETS + phényle | $(4,5\pm 0,6).10^{-15}$ | $-(6,6\pm 1,9).10^{-9}$ | $(4,0\pm 2,0).10^{-8}$ | 7 \pm 2 | +0,57 \pm 0,06 |
| TETS + pyrène | $(1,3\pm 1,4).10^{-13}$ | $-(2,5\pm 3,8).10^{-5}$ | $(9,0\pm 5,0).10^{-6}$ | 3 \pm 1 | -0,57 \pm 0,10 |
| TETS + thiophène | $(8,3\pm 4,2).10^{-15}$ | $-(7,7\pm 1,7).10^{-8}$ | $(1,5\pm 0,9).10^{-8}$ | 2 \pm 1 | +0,63 \pm 0,05 |
| OETS + thiophène | $(3,0\pm 5,0).10^{-12}$ | $-(3,8\pm 7,7).10^{-4}$ | $(8,0\pm 5,0).10^{-5}$ | 13 \pm 6 | -0,52 \pm 0,04 |

tableau 4.4 : moyennes des caractéristiques électriques sur les monocouches fonctionnalisées obtenues sur des plots de 10^{-4} cm² : conductivité (σ) obtenue par ajustement par une fonction linéaire du graphique J(V) pour $|V|<0,2V$, densité de courant à -1V et 1V (J_{-1V} et J_{1V}), le ratio rectificateur de courant (RR) et la tension seuil (V_s). L'incertitude est calculée en tenant compte de l'ensemble des mesures (une dizaine). Elle est posée égal à l'écart type. En (a) pas de V_s car la monocouche est non fonctionnalisée.

Le bilan de l'ensemble des mesures sur les monocouches fonctionnalisées, nous montre que les films conservent leurs propriétés isolantes héritées des monocouches non fonctionnalisées. En effet, la valeur de la conductivité reste à peu près constante, de l'ordre de $4 \times 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$ (voir figure 4.32). Nous retrouvons les conductivités des monocouches simples (voir tableau 4.3), associées à la monocouche de base qui est ensuite fonctionnalisée. Par contre, la valeur de la densité de courant à -1V est plus élevée sur les monocouches fonctionnalisées. Elle est décalée de 3 décades par rapport aux monocouches de HETS. Elle reste cependant constante quelque soit la terminaison greffée. Elle vaut environ $1,5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

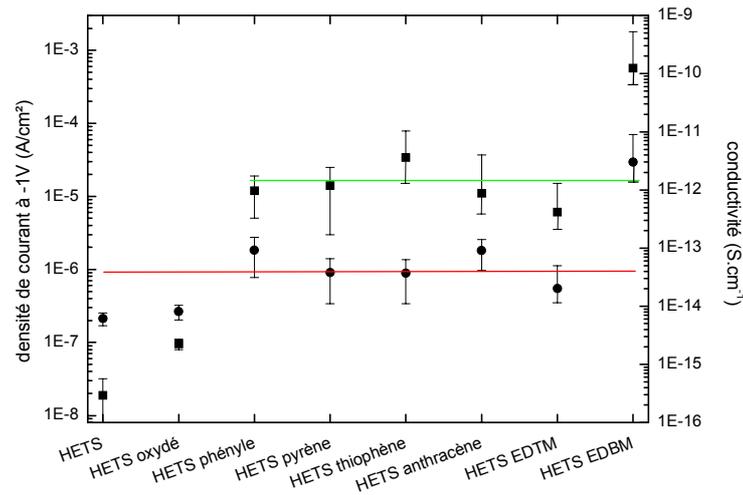


figure 4.32: densité de courant à -1V (■), et conductivité (●) de l'ensemble des monocouches fonctionnalisées sur HETS.

Les valeurs du ratio rectificateur sont plus élevées en général sur les monocouches fonctionnalisées, que sur les monocouches avant fonctionnalisation, sauf pour les films à base de TETS, ou en moyenne l'effet est faible. Mais certains échantillons donnent des effets rectificateurs importants (jusqu'à $RR=10$). Pour les monocouches de HETS fonctionnalisées, l'effet rectificateur moyen demeure important. Nos monocouches se comportent comme des diodes rectificatrices de courant. Pour ce qui est de la tension seuil, la valeur diffère peu d'un groupement conjugué à un autre. A deux exceptions près, cette valeur est toujours négative. Pour ces deux échantillons (TETS terminé phényle et TETS terminé thiophène), soit la synthèse de ces échantillons c'est mal déroulée. Ou soit, comme nous remarquons une densité de courant faible comparable à une monocouche non fonctionnalisée, la métallisation a peut être créée une épaisseur trop importante d'alumine (Al_2O_3) qui perturbe l'effet de rectification.

Sur l'ensemble des mesures, nous remarquons tout de même quelques dispersions sur les valeurs. En fait, ces mesures électriques sont très sensibles à la qualité de la monocouche. A l'échelle de la molécule, le film n'est pas parfaitement homogène. De plus, le contact molécule-métal ainsi que l'oxyde sur le plot métallique, n'est pas parfaitement maîtrisé. Nous obtenons tout de même des

effets redresseurs très nets. Après avoir constaté expérimentalement cet effet, nous allons en expliquer l'origine.

4.5.2 l'effet rectificateur de courant : discussion théorique

Une étude théorique basée sur le calcul de la densité d'état, permet de connaître les niveaux d'énergie HOMO (orbite moléculaire occupée la plus énergétique) et LUMO (orbite moléculaire inoccupée la moins énergétique) d'une molécule σ - π chimisorbée sur un substrat de silicium, par l'intermédiaire d'un atome de carbone. La structure étudiée par Krzeminski⁵⁵ est $\text{Si}[(\text{CH}_2)_{12}\text{-C}=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2\text{-phényle}]$ (voir figure 4.33).

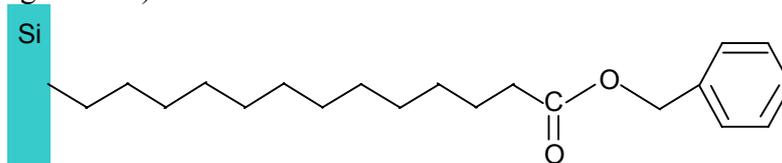


figure 4.33 : structure σ - π dont la densité d'état est calculée par Krzeminski⁵⁵

Les calculs sont basés sur la méthode des liaisons fortes auto-cohérentes. La densité d'état peut ainsi être calculée pour chaque atome composant la molécule (figure 4.34).

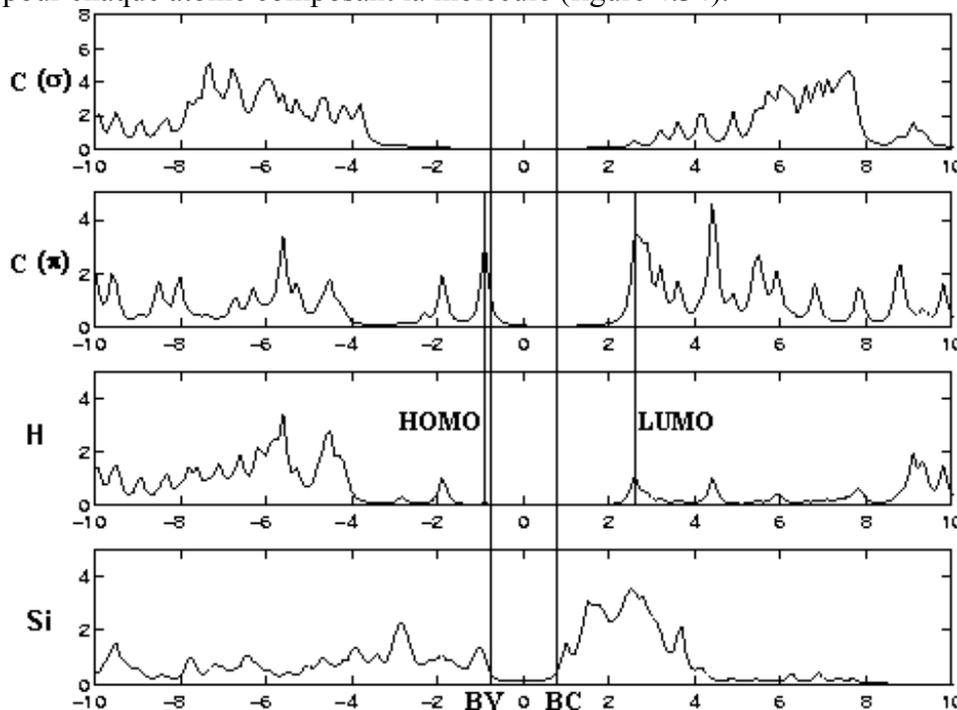


figure 4.34 : densité d'état en fonction de l'énergie en électronvolt pour les différents atomes du système étudié. Nous pouvons ainsi déterminer la HOMO et la LUMO à une tension nulle.

Une structure simplifiée découle de la densité d'état calculée à la figure 4.34. Elle est présentée à la figure 4.35a. Le silicium est représenté par ses bandes de conduction et de valence espacées de

1,2eV, le métal par son niveau de *Fermi* aligné avec la bande de conduction du silicium, car le travail de sortie de l'aluminium est à peu près égal à l'affinité électronique du silicium. La molécule est représentée par sa chaîne alkyle dont le *gap* entre la HOMO et la LUMO est très grand (pas représenté sur les figures) car elle est isolante, et son groupement phényle de *gap* HOMO-LUMO plus faible de 3,8eV. On estime d'après l'étude des densités d'états (DOS) des carbones π (figure 4.34) la HOMO et la LUMO à respectivement $-1,6\text{eV}$ et $2,2\text{eV}$, en prenant le bas de la bande de conduction (BC) comme référence d'énergie.

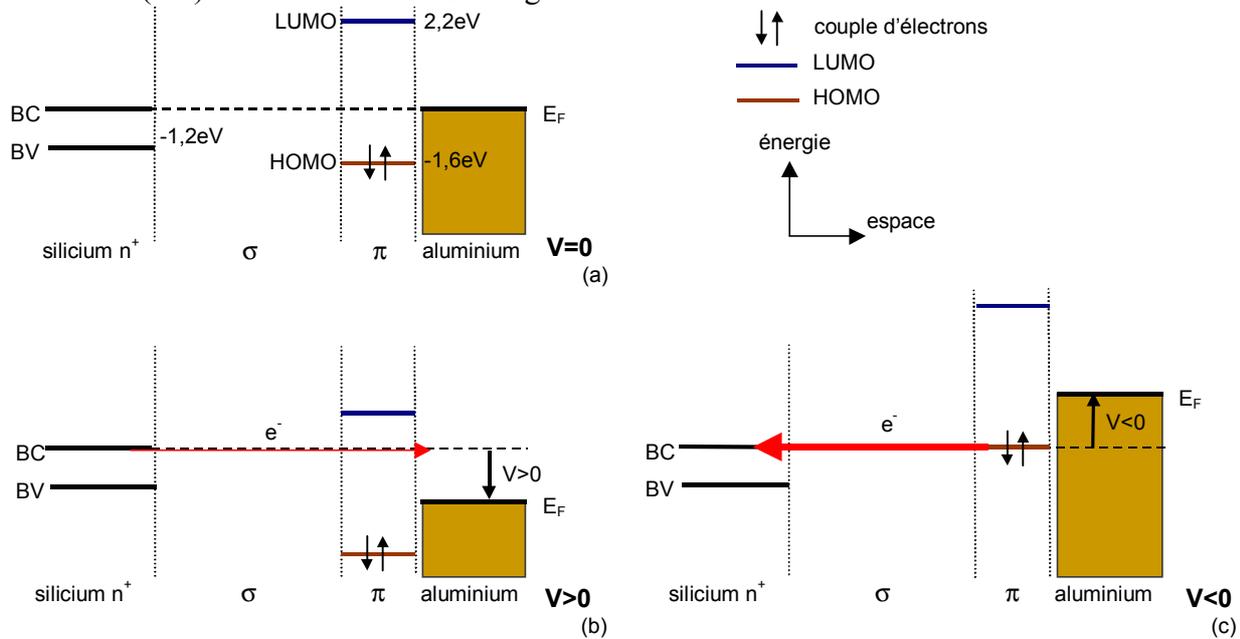


figure 4.35 : représentation schématique de la structure électronique calculée de la structure σ - π de la figure 4.33, en (a) structure de bande à une tension nulle, en (b) structure de bande lors de l'application d'une tension positive sur l'aluminium et en (c) lors de l'application d'une tension négative. Lors de l'application d'une tension négative, nous injectons des électrons du métal vers la BC du silicium de type n. La référence d'énergie est prise au niveau de la BC du silicium.

A l'ordre zéro, lors de l'application d'une tension positive, nous admettons qu'il n'y a pas d'effet du potentiel sur les orbitales moléculaires, et que le couplage entre le métal et la molécule est très fort. Rigoureusement, les valeurs calculées à tension nulle sont réduites lors de l'application d'un potentiel. En effet, le potentiel vu par le phényle est plus faible que celui appliqué sur le métal, car il ne se trouve pas exactement sur ce métal.

A faible tension, la conduction s'effectue au travers de toute la longueur de la molécule, par effet tunnel entre le métal et le silicium. Lors de l'application d'une tension négative plus importante, la HOMO entre en résonance avec la bande de conduction de silicium n^+ figure 4.35c. Nous obtenons donc une augmentation du transfert électronique, et donc une augmentation du courant. Le même phénomène de résonance se produit lorsque l'on applique une tension positive, mais elle doit être plus importante, car la LUMO est plus loin en énergie (2,2V contre 1,6V).

En fait, le courant doit augmenter également pour des tensions positives mais à une tension plus élevée selon cette théorie. Une extrapolation à l'aide d'un ajustement exponentiel, pour l'allure globale du courant en fonction de la tension appliquée, est présentée à figure 4.36.

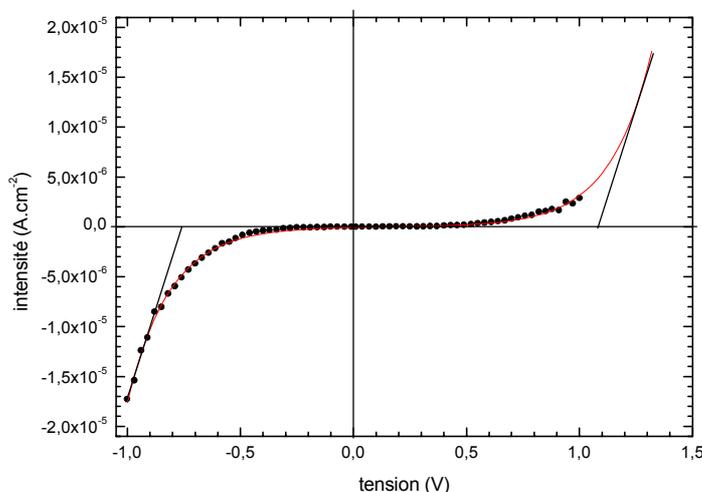


figure 4.36 : caractéristique courant-tension au travers d'une monocouche de HETS fonctionnalisée phényle (●), et extrapolation à l'aide d'une exponentielle pour les tensions négatives plus élevées (—).

Pour des tensions plus élevées, nous obtenons également une augmentation du courant selon cet ajustement. Ainsi le courant devient important pour les tensions de 1,10V et -0,76V dans notre exemple.

Cette théorie explique donc l'effet redresseur de courant de cette structure σ - π . Le courant augmente plus rapidement lors de l'application d'une tension négative. C'est en général ce que l'on a constaté expérimentalement sur ces structures (voir 4.5.1.2). Cet effet est également responsable du redressement de courant observé sur la diode moléculaire Q-3CNQ⁵⁵ (voir paragraphe 1.4.1). Dans la littérature, quelques autres effets similaires ont été répertoriés. Les effets sont liés à l'asymétrie géométrique entre les électrodes (position, ou couplage aux électrodes)^{56,57}. Le même mécanisme théorique proposé plus haut, explique les résultats de ces auteurs.

4.5.3 mesures de capacités

Comme précisé au paragraphe 2.6.2, nous avons mesuré les capacités à 1MHz des monocouches. Les valeurs de ces capacités ont été utilisées pour affiner les mesures d'épaisseur obtenues à l'ellipsomètre au paragraphe 4.3.2. Nous présenterons ici l'ensemble des capacités mesurées, la permittivité relative (ϵ_r), ainsi que l'indice optique calculé selon la méthode énoncée en 2.6.2 (équation 2.28).

| monocouche | C_{couche} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) | ϵ_r | indice optique : n | épaisseur (\AA) |
|-------------------|---|-----------------|--------------------|----------------------------|
| OTS | $1,06 \pm 0,05$ | $2,67 \pm 0,03$ | $1,6 \pm 0,1$ | 22 ± 2 |
| HETS | $0,80 \pm 0,10$ | $2,33 \pm 0,04$ | $1,5 \pm 0,2$ | 25 ± 2 |
| HETS oxydé | $0,33 \pm 0,10$ | $1,21 \pm 0,06$ | $1,1 \pm 0,3$ | 33 ± 2 |
| HETS + phényle | $0,66 \pm 0,04$ | $2,30 \pm 0,03$ | $1,5 \pm 0,2$ | 31 ± 2 |
| HETS + pyrène | $0,59 \pm 0,09$ | $2,10 \pm 0,05$ | $1,4 \pm 0,2$ | 31 ± 2 |
| HETS + thiophène | $0,66 \pm 0,02$ | $2,21 \pm 0,02$ | $1,5 \pm 0,1$ | 29 ± 2 |
| HETS + anthracène | $0,94 \pm 0,01$ | $2,80 \pm 0,01$ | $1,7 \pm 0,1$ | 26 ± 3 |
| HETS + EDTM | $0,77 \pm 0,01$ | $2,32 \pm 0,01$ | $1,5 \pm 0,1$ | 27 ± 3 |
| HETS + EDBM | $0,61 \pm 0,03$ | $2,06 \pm 0,02$ | $1,4 \pm 0,2$ | 30 ± 3 |
| TETS | $0,61 \pm 0,05$ | $1,48 \pm 0,03$ | $1,2 \pm 0,2$ | 22 ± 2 |
| TETS oxydé | $0,25 \pm 0,02$ | $0,82 \pm 0,01$ | $0,9 \pm 0,1$ | 29 ± 23 |
| TETS + phényle | $1,00 \pm 0,20$ | $2,25 \pm 0,02$ | $1,5 \pm 0,1$ | 24 ± 3 |
| TETS + pyrène | $1,10 \pm 0,70$ | $2,75 \pm 0,09$ | $1,7 \pm 0,5$ | 26 ± 3 |
| TETS + thiophène | $1,00 \pm 0,50$ | $2,35 \pm 0,03$ | $1,5 \pm 0,3$ | 25 ± 3 |
| OETS | $0,77 \pm 0,03$ | $1,05 \pm 0,02$ | $1,0 \pm 0,1$ | 12 ± 3 |

tableau 4.5 : valeurs des capacités mesurées sur les différentes monocouches, ainsi que la permittivité et l'indice optique de la monocouche calculés selon la méthode décrite en 2.6.2

Les valeurs des capacités mesurées sont situées entre $0,6$ et $1,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ autour de $0,85 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ en moyenne. Cette valeur est proche de celle de $1,0 \pm 0,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ mesurée sur des films d'octadecanethiol⁵⁸. Nous obtenons la même valeur pour nos monocouche d'OTS. Ces valeurs correspondent à une permittivité relative (ϵ_r) comprise entre $2,0$ et $2,7$. *A. Rampi et al.*³ mesurent une constante diélectrique est $\epsilon_r = 2,7 \pm 0,3$ sur des alkylthiols. Pour les monocouches OETS et de TETS, les valeurs d'indices sont très faibles de l'ordre de l'unité, valeur du vide. Ces résultats sont surprenants. De même pour les monocouches oxydées (HETS et TETS), les indices optiques sont très faibles. Ces valeurs peuvent s'expliquer par la formation lors du dépôt d'aluminium, de liaisons oxygène-aluminium. En effet, *Jung et al.*⁵⁹ ont montré par XPS la formation de liaisons covalentes lors d'un dépôt d'aluminium sur une monocouche terminée acide carboxylique.

L'indice optique, calculé autour de $1,5$ est cohérent avec la valeur communément admise pour les films organiques³⁸. Cette valeur moyenne de $1,5$ pour l'indice justifie la valeur prise par défaut pour exploiter les mesures obtenues par ellipsométrie (voir paragraphe 2.2). La différence de l'indice optique et de la permittivité relative entre la monocouche de référence sans groupement OTS et les autres monocouches est très faible. La terminaison n'engendre pas de changements vraiment importants sur la capacité.

4.6 conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réalisation de monocouches fonctionnalisées par des groupements conjugués. Le protocole de synthèse en 3 étapes chimiques a été validé par des caractérisations structurales : de tension de surface, d'épaisseur mesurée par ellipsométrie, AFM, spectroscopie IR et diffraction X. Ces mesures ont été comparées, lorsque ce fut possible, aux résultats publiés dans la littérature, et nous avons obtenu de bonnes concordances entre les différents résultats. Ceci a permis de valider les différentes réactions chimiques, et ainsi de vérifier la réalisation de ces structures σ - π .

Ces structures ont également fait l'objet d'études de stabilité en température, par mesures des propriétés de mouillage et d'épaisseur par ellipsométrie. Nous avons montré qu'elles endurent des températures de 300°C pendant 30 minutes en atmosphère inerte. Au delà de 300°C, elles subissent une désorption importante des molécules composant le film.

Enfin, ces monocouches fonctionnalisées ont été caractérisées électriquement, perpendiculairement à la surface, au travers du film. Nous avons observé que ces films étaient très isolants électriquement : $\sigma \approx 10^{-14}$ - 10^{-12} S.cm⁻¹. Les chaînes alkyles sont responsables de cette propriété. Cependant, nous avons remarqué que le groupement conjugué vient augmenter la densité de courant au travers de la monocouche de 1 à 2 décades. Deuxième effet de ces groupements conjugués : ces structures se comportent comme des diodes. En général, le courant à -1V est plus important que le courant à 1V. Nous avons un effet redresseur de courant avec des ratios qui peuvent atteindre 16, et qui valent 7 en moyenne. Le mécanisme mis en jeu dans cet effet a été démontré à l'aide d'une étude théorique réalisée sur des structures similaires. Ce mécanisme est également à l'origine de l'effet redresseur, observé sur la molécule Q-3CNQ présentée au paragraphe 1.4.1.

4.7 bibliographie

- ¹ C. Zhou, M.R. Deshpande, M.A. Reed, L. Jones, J.M. Tour,
Applied Physics Letters, **71(5)**, 611-613 (1997)
- ² E Boubour, R.B. Lennox,
Langmuir, **16(9)**, 4222-4228 (2000)
- ³ M.A. Rampi, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides
Applied Physics Letters, **72(14)**, 1781-1783 (1998)
- ⁴ C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez, D. Vuillaume,
Physical Review Letters, **76(25)**, 4787-4800 (1996)

D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, J.V. Davidovits, F. Rondelez,
Applied Physics Letters, **69**, 1646-1648 (1996)
- ⁵ S.R. Wasserman, Y.T. Tao, G. Whitesides,
Langmuir, **5**, 1074-1087 (1989)
- ⁶ J. Collet,
Thèse, Université de Lille1 (1997)
- ⁷ B. Zhao, D. Mulkey, W. J. Brittain, Z. Chen, M.D. Foster,
Langmuir, **15(20)**, 6856-6861 (1999)
- ⁸ N. Balachander, C.N. Sukenik,
Langmuir, **6(11)**, 1621-1627 (1990)
- ⁹ A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M.D. Foster, R.H. Wieringa, A.J. Schouten, V. Erb, M. Stamm,
Langmuir, **13(4)**, 723-728 (1997)
- ¹⁰ S. Margel, O. Sivan, Y. Dolitzky,
Langmuir, **7(10)**, 2317-2322 (1991)
- ¹¹ N. Tillman, A. Ulman, T.L. Penner,
Langmuir, **5(1)**, 101-111 (1989)
- ¹² N. Mino, K. Ogawa, M. Hatada, M. Takatsuka, S. Sha, T. Moriizumi,
Langmuir, **9(5)**, 1280-1283 (1993)
- ¹³ J. Collet, S. Lenfant, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, J.M. Gay, K. Kham, C. Chevrot,
Applied Physics Letters, **76(10)**, 1339-1341 (2000)
- ¹⁴ P.E. Laibins, G.M. Whitesides, D.L. Allara,
Journal of the American Chemical Society, **113(19)**, 7152-7167 (1991)
- ¹⁵ E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber,
Langmuir, **10(11)**, 4103-4108 (1994)

- ¹⁶ M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara,
Journal of the American Chemical Society, **109**, 3559-3568 (1987)
- ¹⁷ G.E. Poirier, E.D. Pylant,
Science, **272**, 1145-1148 (1996)
- ¹⁸ P. Fender, A. Eberhardt, P. Eisenberg,
Science, **226**, 1216-1218 (1993)
- ¹⁹ J.B. Brzoska, I.B. Azouz, F. Rondelez,
Langmuir, **10(11)**, 4367-4373 (1994)
- ²⁰ J.B. Brzoska,
Thèse, Université de Paris 6 (1993)
- ²¹ S.R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv,
Journal of Physical Chemistry, **90**, 3054 (1986)
- ²² D. Cossement, C. Pierard, J. Delhalle, J.J. Pireaux, L. Hevesi, Z. Mekhalif,
Surface and Interface Analysis, **31**, 18-22 (2001)
- ²³ M.E. McGovern, K.M.R. Kallury, M. Thompson,
Langmuir, **10(10)**, 3607-3614 (1994)
- ²⁴ J.D. Le Grange, J.L. Markham, C.R. Kurkjian,
Langmuir, **9(7)**, 1749-1753 (1993)
- ²⁵ J.B. Brozka, N. Shahidzadeh, F. Rondelez,
Nature, **360(6406)**, 719 (1992)
- ²⁶ M. Bonnier,
Thèse, Université Paris 6 (1997)
- ²⁷ P. Nivière,
Cours de chimie organique, **Eyrolles** (1993)
- ²⁸ A. Ulman,
An introduction to ultrathin organic films, **Academic Press** (1991)
- ²⁹ A. B. Steel, B. J. Cheek, V.C. J. Miller,
Langmuir, **14(19)**, 5479-5486 (1998)
- ³⁰ L. Breuil,
Thèse, Université de Lille1 (2000)
- ³¹ C.D. Bain, J. Evall, G.M. Whitesides,
Journal of the American Chemical Society, **111**, 7155 (1989)
- ³² A.B.D. Cassie, S. Baxter,
Transactions of the Faraday Society, **3**, 11 (1944)

- ³³ P.A. Krapcho, J.R. Larson, J.M. Eldridge,
Journal of Organic Chemistry, **42**, 3749 (1977)
- ³⁴ D. Appelhans, D. Ferse, H. J.P. Adler, W. Plieth, A. Fikus, K. Grundke, F.J. Schmitt, T. Bayer, B. Adolphi,
Colloids and Surfaces A, **161**, 203-212 (2000)
- ³⁵ N. Tillman, A. Ulman, J.S. Schildkraut, T.L. Penner,
Journal of American Chemical Society, **110**, 6136-6144 (1987)
- ³⁶ D. R. Lide,
Handbook of Chemistry and Physics, **CRC Press** (1993-1994)
- ³⁷ J.V. Davidovits,
Thèse, Université de Paris 6 (1998)
- ³⁸ A.N. Parikh, D.L. Allara, I.B. Azouz, F. Rondelez,
Journal of Physical Chemistry, **98**, 7577-7590 (1994)
- ³⁹ D.L. Allara, A.N. Parikh, F. Rondelez,
Langmuir, **11(7)**, 2357-2360 (1995)
- ⁴⁰ R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger,
Journal of Physical Chemistry, **86**, 5145-5150 (1982)
- ⁴¹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh,
Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, **édition Masson** (1997)
- ⁴² R. Maoz, S. Matlis, E. DiMasi, B.M. Ocko, J. Sagiv,
Nature, **384(6605)**, 150-153 (1996)
- ⁴³ R. Maoz, J. Sagiv, D. Degenhardt, H. Möhwald, P. Quint,
Supramolecular Science, **2(1)**, 9-24 (1995)
- ⁴⁴ I. Y. Ponomarenko, E. A. Paukshtis, L. M. Koval,
Russian Journal of Physical Chemistry, **67(8)**, 1549-1551 (1999)
- ⁴⁵ P. Fontaine,
Thèse, Université de Lille1 (1995)
- ⁴⁶ K. Kojio, S. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama,
Langmuir, **14(5)**, 971-974 (1998)
- ⁴⁷ S. Lenfant,
Rapport de DEA Sciences des matériaux (1997)
- ⁴⁸ M.M. Sung, G.J. Kluth, O.W. Yauw, R. Maboudian,
Langmuir, **13(23)**, 6164-6168 (1997)

- ⁴⁹ G.J. Kluth, M.M. Sung, R. Maboudian,
Langmuir, **13(14)**, 3775-3780 (1997)
- ⁵⁰ M. Calistri-Yeh, E.J. Kramer, R. Sharma, W. Zhao, M.H. Rafailovitch, J. Sokolov, J.D. Broch,
Langmuir, **12(11)**, 2747-2755 (1996)
- ⁵¹ S. Kar, C. Miramond, D. Vuillaume,
Applied Physics Letters, **78(9)**, 1288-1290 (2001)
- ⁵² J. Stratton,
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **23**, 1177 (1962)
- ⁵³ R.E. Holmlin, R. Haag, M.L. Chabinye, R.F. Ismagilov, A.E. Cohen, A. Terfort, M.A. Rampi,
G.M. Whitesides,
Journal of the American Chemical Society, **123(21)**, 5075-5085 (2001)
- ⁵⁴ D.J. Wold, C.D. Frisbie,
Journal of the American Chemical Society, **122(12)**, 2970-2971 (2000)
- ⁵⁵ C. Krzeminski,
Thèse, Université de Lille1 (2001)
- C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume, R.M. Metzger,
Physical Review B, **64(8)**, 85405 (2001)
- ⁵⁶ L. Ottaviano, S. Santucci, S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi,
Journal of Vacuum Science and Technology, **15(3)**, 1014-1019 (1997)
- ⁵⁷ M. Pomerantz, A. Aviram, R.A. Mc Corkle, L. Li, A.G. Schrott,
Science, **255(5048)**, 115-118 (1992)
- ⁵⁸ H.J. Butt, K. Seifert, E. Bamberg,
Journal of Physical Chemistry, **97**, 7316-7320 (1993)
- ⁵⁹ D.R. Jung, A.W. Czanderna,
Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **19(1)**, 1-54 (1994)

5 Les diodes moléculaires à effet tunnel résonant

Dans le chapitre 4, nous avons vu que les monocouches fonctionnalisées par des groupements conjugués (ou monocouche σ - π) présentent des effets de rectification marqués. Nous avons vu que le principe de cette diode pouvait être expliqué en tenant compte simplement de la structure électronique de la molécule.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'aller plus loin, en réalisant des diodes moléculaires à résistance différentielle négative (RDN) en utilisant un effet tunnel résonant. Les monocouches que nous allons étudier sont dites σ - π - σ , c'est à dire une première monocouche composée de liaisons saturées (ou σ), une seconde monocouche de groupements conjugués riches en liaisons π , et pour finir une troisième monocouche de chaînes alkyles (ou σ) (voir figure 5.1).

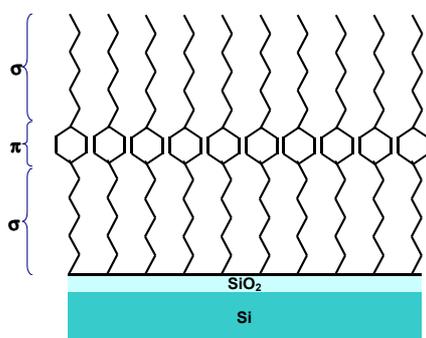


figure 5.1 : structure σ - π - σ déposée sur oxyde de silicium, constituée d'un groupement conjugué compris entre deux chaînes alkyles.

Tout d'abord, nous décrirons le mécanisme d'effet tunnel résonant à mettre en évidence sur nos monocouches. Nous présenterons ensuite une bibliographie sur la réalisation de monocouches constituée de plusieurs « étages » à l'aide d'alkyltrichlorosilanes. Puis, la synthèse choisie pour la réalisation de ces structures σ - π - σ sur oxyde de silicium à l'aide d'alkyltrichlorosilanes sera détaillée. Enfin, nous caractériserons la structure de ces assemblages moléculaires par des mesures de mouillage de surface, d'épaisseur de film et de spectroscopie IR. Nous terminerons par les propriétés électriques, en mesurant le courant au travers de la monocouche dans le but d'observer cet effet RDN.

5.1 mécanisme de la diode à résistance différentielle négative

L'objectif est de réaliser un analogue « moléculaire » de la diode tunnel résonante à semi-conducteur, c'est à dire une structure barrière-puits-barrière. Le mécanisme repose sur la mise en résonance d'un niveau d'énergie d'un groupement aromatique, dont le *gap* HOMO-LUMO est plus faible que celui des chaînes alkyles.

Dans notre cas, la monocouche est déposée sur un semi-conducteur : le silicium qui est représenté dans notre figure 5.2a par sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). La monocouche σ - π - σ est décomposée selon les propriétés électroniques de ces trois composants : les deux chaînes alkyles isolantes ont des gaps HOMO-LUMO très importants, symbolisés sur nos schémas par deux barrières, la conduction électronique s'y effectue par effet tunnel. Ensuite, le groupement conjugué (π), possède un *gap* HOMO-LUMO plus faible dont les niveaux sont représentés sur le schéma 5.2. Et enfin le, contact réalisé par évaporation d'aluminium selon le procédé décrit au paragraphe 2.6.1, est représenté par son niveau de *Fermi* (E_F). Le diagramme d'énergie de notre monocouche σ - π - σ à tension nulle est présentée à la figure 5.2a.

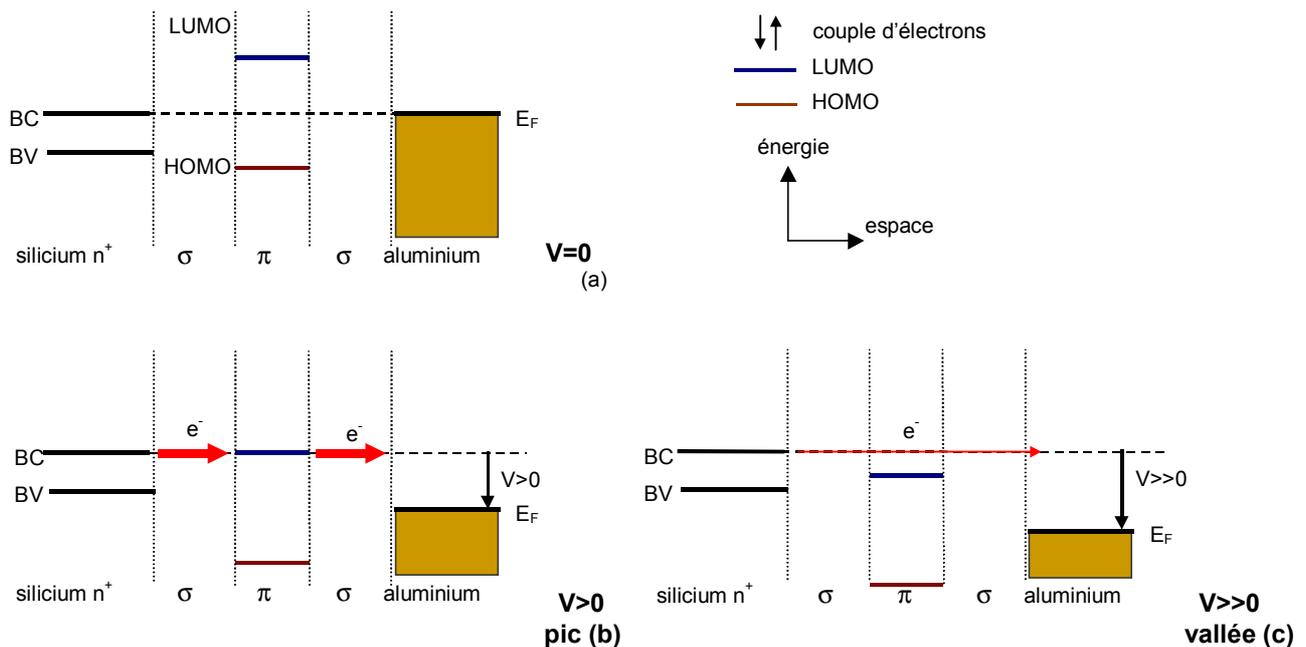


figure 5.2 : représentation schématique de la structure électronique de nos monocouche σ - π - σ , donnant lieu à un effet de diode à résistance différentielle négative. En (a) la structure est présentée à une tension nulle. Puis à partir d'une certaine tension positive (b), la LUMO du groupement conjugué est en résonance avec BC. On a ainsi un pic de courant. Pour une tension plus importante (c), la résonance est perdue. On a une décroissance du courant (vallée).

Si on considère le transfert d'électrons du silicium n^+ vers l'aluminium, lors de l'application d'une certaine tension positive sur le contact d'aluminium (figure 5.2b), la LUMO du groupement conjugué entre en résonance avec la BC. Cette résonance augmente la probabilité de transfert des électrons au travers de la molécule. Les électrons peuvent traverser par effet tunnel la barrière due à la chaîne alkyle, pour arriver sur la LUMO du groupement central, et continuer de traverser la molécule par la seconde chaîne alkyle. Le courant augmente donc brutalement (pic ou mode *on*). Si la tension est augmentée (figure 5.2c), la LUMO n'est plus en résonance. Les électrons doivent franchir une barrière d'énergie plus importante au travers de toute la longueur de la molécule. Le

courant devient donc plus faible (vallée ou mode *off*). La caractéristique $I(V)$ présentera un pic de courant pour une certaine tension (voir figure 5.3).

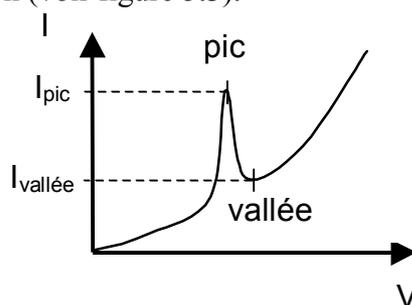


figure 5.3 : caractéristique typique courant-tension sur une diode à résistance différentielle négative.

La réalisation de ce type de diode moléculaire permettrait de réaliser des oscillateurs, ou des portes logiques (mémoires). Actuellement, ceci est réalisé à base de semi-conducteur III-V avec un ratio courant pic sur vallée de l'ordre de 100 à 77K. L'utilisation de matériaux organiques pour la réalisation de tels composants permettrait d'en faire diminuer le coût. En effet, les matériaux organiques demeurent moins onéreux que les semi-conducteurs. Et l'auto-assemblage de ces molécules ne nécessite pas d'équipements aussi lourds que ceux de la micro-électronique (épitaxie par jet moléculaire entre autres).

Le mécanisme mis en jeu est semblable à celui utilisé par *Reed et al.*¹, qui ont déjà réalisé des diodes à résistance différentielle négative (ou RDN) avec un ratio pic vallée de 1,3 (voir paragraphe 1.4.2). Cet effet a également été observé sur les mêmes molécules avec un STM par *Fan et al.*². La molécule utilisée par *Reed et al.* était constituée d'une structure oligomère conjugué-barrière-puits-barrière-oligomère conjugué. Les oligomères jouent le rôle de contact (source d'électrons). L'effet diode RDN était obtenu avec la résonance entre l'orbite moléculaire d'un oligomère et du puits. Dans notre cas, la résonance s'effectue entre les niveaux d'énergie du groupement conjugué et de la bande de conduction, ou de valence du semi-conducteur. De plus dans leur cas, les barrières sont réalisées par un unique groupement méthylène. Ce groupement est-il suffisant pour avoir une barrière assez isolante ? C'est pourquoi, nous travaillerons avec des chaînes alkyles plus longues, qui viennent mieux isoler le groupement conjugué. Nous pouvons ainsi espérer avoir un ratio courant pic sur vallée plus important. La longueur de cette chaîne est à optimiser : pas trop courte pour que la barrière soit suffisante, et pas trop longue pour ne pas avoir des courants trop faibles. De même, le groupement central doit être bien choisi : au travers de la position de ses niveaux HOMO et LUMO, mais également au travers de sa taille. Effectivement, une taille trop importante peut poser problème lors de la formation de la seconde chaîne alkyle.

5.2 les hétérostructures moléculaires dans la bibliographie

Avant de choisir une méthode menant à la réalisation de la structure σ - π - σ , nous allons présenter une revue des hétérostructures moléculaires réalisées sur les monocouches d'alkyltrichlorosilanes répertoriées dans la bibliographie. Le tableau 5.1 recense l'ensemble des assemblages moléculaires à base d'alkyltrichlorosilanes.

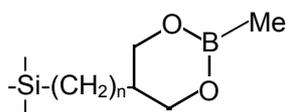
| molécule constituant la monocouche initiale | | molécule constituant la monocouche finale | référence |
|--|--------|---|------------------------------------|
| $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ | $n=17$ | $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-C(=O)-O-Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ | $n=17$ Maoz et al. ^{3,4} |
| $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ | $n=17$ | $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-C(=O)-O-Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ | $n=17$ Maoz et al. ⁵ |
|  | $n=5$ |  | $n=5$ Kato et al. ⁶ |
| $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ | $n=14$ | $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-O-Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ | $n=14$ Netzer et al. ⁷ |
| $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-C(=O)-O-CH}_3$ | $n=22$ | $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-O-Si}(\text{CH}_2)_n\text{-C(=O)-O-CH}_3$ | $n=22$ Tillman et al. ⁸ |
| $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ | $n=17$ | $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-NH-Si}(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ | $n=17$ Mino et al. ⁹ |
| $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-O-C(=O)-CH}_2\text{Cl}$ | $n=16$ | $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-O-C(=O)-CH}_2\text{-S-R}$ | $n=16$ Jin et al. ¹⁰ |
| aucune | | $-\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_m\text{-CH}_3$ (m,n)=(8,11);(8,4);(4,8);(1,11) | Tillman et al. ¹¹ |

tableau 5.1: principales réalisations d'hétérostructures moléculaires avec des alkyltrichlorosilanes répertoriées dans la littérature, avec la monocouche de départ ainsi que la monocouche finale, et la référence de l'article.

Dans ce tableau, nous voyons que la quasi totalité des auteurs cités (sauf les trois derniers) utilisent une première monocouche d'alkyltrichlorosilane terminée par un groupement réactif, qu'ils vont ensuite modifier chimiquement afin d'obtenir des groupements hydroxyles (OH) à la surface. Ces groupements serviront de point d'ancrage pour une seconde monocouche réalisée par silanisation avec des alkyltrichlorosilanes également. La liaison chimique entre le trichlorosilane et l'hydroxyle est bien une liaison covalente et non une liaison hydrogène¹². Il est ainsi possible en répétant l'opération d'obtenir des multicouches. *Tillman et al.*⁸ parviennent ainsi à déposer 25 monocouches par cette méthode. Les caractérisations par spectroscopie IR, angle de contact et ellipsométrie montrent que les différentes monocouches restent denses et ordonnées.

Pour *Mino et al.*⁹, la première monocouche n'est pas fonctionnalisée hydroxyle mais amine (NH₂). Ce groupement permet également l'accrochage de molécule d'alkyltrichlorosilane par silanisation. Ils réalisent ainsi une multicouche composée de 40 monocouches. Les échantillons sont caractérisés par spectroscopie IR, ellipsométrie et mesures électriques. Dans son cas, la multicouche se dégrade avec l'augmentation du nombre de monocouches. Ceci est dû au faisceau d'électrons de 300KeV utilisé pour obtenir le groupement amine en atmosphère d'azote, qui vient dégrader la structure.

*Jin et al.*¹⁰ utilisent une méthode originale en venant accrocher des thiols sur un groupement chloroacétoxy (O-C=O-CH₂-Cl). La monocouche est caractérisée par ellipsométrie, angle de contact, mesure en courant AC, et par mesure de capacité par une méthode électrochimique. Ils montrent que ces films sont de bons isolants électroniques et que le groupement aromatique ne change pas la valeur de l'indice optique de la multicouche.

De tous les articles cités, seul le dernier de *Tillman et al.*¹¹ n'utilise pas un greffage séquentiel. Par greffage direct, ils obtiennent une hétérostructure σ - π - σ avec différente longueur pour les chaînes alkyles. C'est également le seul qui a une structure σ - π - σ comme celle que l'on cherche à réaliser. Lors de la caractérisation par angle de contact, ellipsométrie et spectroscopie IR, ils montrent que la chaîne la plus longue donne une monocouche bien dense : c'est à dire avec des chaînes alkyles de 8 et 12 carbones. Cependant, les pics d'absorption IR des méthylènes sont placés à 2920cm⁻¹. Comparé à un OTS (2918cm⁻¹), ces monocouches sont plus désordonnées. Comme dans notre étude du chapitre 3, nous voyons que le groupement conjugué induit du désordre dans la monocouche.

5.3 synthèse

Pour l'ensemble des structures σ - π - σ que nous avons réalisées, nous avons choisi comme groupement conjugué central un groupement phényle. En effet ce groupement est petit (ce qui limite les problèmes dus à l'encombrement stérique), et il donne de bons résultats en greffage séquentiel (chapitre 4). De plus il est disponible commercialement avec des groupements alcool et méthoxy en position para. Ces groupements sont nécessaires pour notre protocole de greffage. Pour arriver à

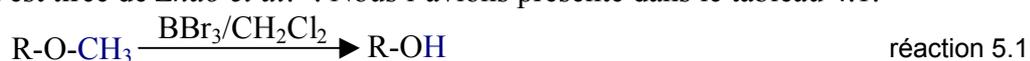
cette structure σ - π - σ , nous avons envisagé deux voies de synthèse dont chacune possédera des variantes. La première en 5 étapes chimiques, consiste à venir accrocher successivement sur la surface les trois constituants de la structure (la chaîne alkyle, le groupement conjugué, et une seconde chaîne alkyle). La seconde voie en 3 étapes chimiques vient former une monocouche de la première chaîne sur le substrat, puis accrocher une molécule déjà constituée d'un groupement conjugué et d'une chaîne alkyle.

5.3.1 voie en 5 étapes chimiques

Pour cette voie de synthèse, la première étape consiste à former par silanisation une monocouche de HETS sur notre substrat de silicium, selon le protocole décrit au paragraphe 4.2.1 (figure 5.4a). Ensuite comme au chapitre 4, cette monocouche est oxydée selon la réaction 4.1 à l'aide d'agent oxydant (KMnO_4 , NaIO_4 , K_2CO_3). La liaison vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) est ainsi remplacée par un groupement acide carboxylique (COOH) (figure 5.4b).

Ce groupement permet par estérification d'accrocher un alcool possédant un groupement conjugué, selon la réaction 4.2. Pour l'étape suivante, cet alcool se doit en plus de posséder au moins un méthoxy en position para pour accrocher la seconde chaîne alkyle (figure 5.4c). Les quatre alcools utilisés sont présentés à la figure 5.4. Ils proviennent tous de chez *Aldrich*. Ils ont été utilisés tels que nous les avons reçus. Dans l'ordre il s'agit : du 4-méthoxyphénol (MP), 3,4,5-triméthoxyphénol (TMP), 4-méthoxybenzylalcool (MBA) et du 3,4,5-triméthoxybenzylalcool (TMBA).

Ces groupements méthoxy (OCH_3) présents sur cet alcool vont ensuite être transformés en groupements hydroxyles (OH) (figure 5.4d), à l'aide de la réaction de déméthylation (réaction 5.1). Cette réaction est tirée de *Zhao et al.*¹³. Nous l'avons présenté dans le tableau 4.1.



Pour réaliser cette réaction, l'échantillon est placé dans une solution de dichlorométhane (CH_2Cl_2) avec 1M de tribromure de bore (BBr_3), pendant 24h. Ce mélange est commercial, il provient de chez *Aldrich*. Ensuite l'échantillon est rincé à l'eau DI.

La présence de ces groupements hydroxyles à la surface permet ensuite de réaliser une silanisation avec une molécule d'alkyltrichlorosilane (nous choisirons l'OTS) (voir figure 5.4e), comme nous l'avons vu durant l'étude bibliographique (paragraphe 5.2).

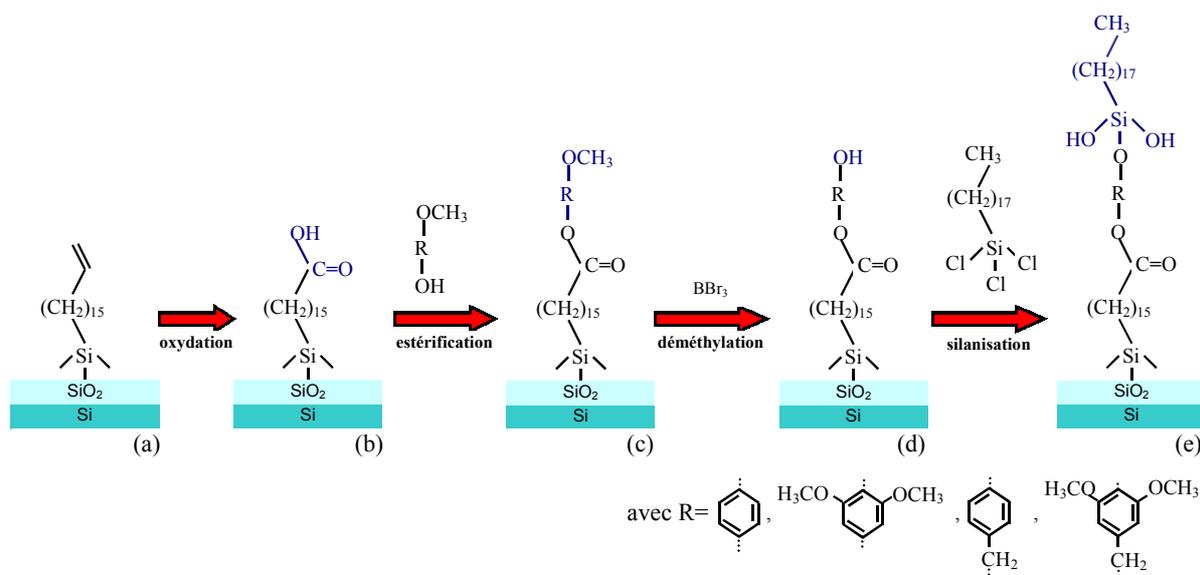


figure 5.4 : protocole de synthèse en 5 étapes chimiques pour la réalisation de nos monocouches σ - π - σ : silanisation avec des HETS (a), oxydation (b), estérification (c), déméthylation (d) et silanisation avec des OTS (e). Présentation des quatre alcools utilisés lors de l'estérification à l'étape (c).

Cette synthèse en 5 étapes chimiques débouche sur une structure σ - π - σ , constituée d'une première chaîne alkyle de 16 carbones et d'une seconde de 18 carbones. Elles peuvent paraître un peu longues, ce qui risque d'aboutir à une structure finale très isolante, et donc des courants difficiles à mesurer. Ces longues chaînes présentent l'avantage de former des monocouches bien denses. De plus, si ce mode de synthèse est validé par cette méthode, des molécules plus courtes pourront être utilisées par la suite.

5.3.2 voie en 3 étapes chimiques

Pour cette synthèse, les deux premières étapes sont exactement les mêmes que celles décrites ci-dessus : une silanisation HETS (figure 5.5a), puis une oxydation (figure 5.5b). Ces réactions sont toujours réalisées avec le même protocole. La troisième étape est encore une estérification. Mais ici, l'alcool utilisé possède le groupement conjugué (un phényle), substitué par une chaîne alkyle de 7 carbones (voir figure 5.5c). Les deux alcools utilisés ont été synthétisés par l'équipe de C. Chevrot à l'université de Cergy-Pontoise (voir schéma de synthèse à l'annexe 1). Il s'agit dans l'ordre du 4-heptyloxyphénol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) et du 4-heptylbenzylalcool ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$).

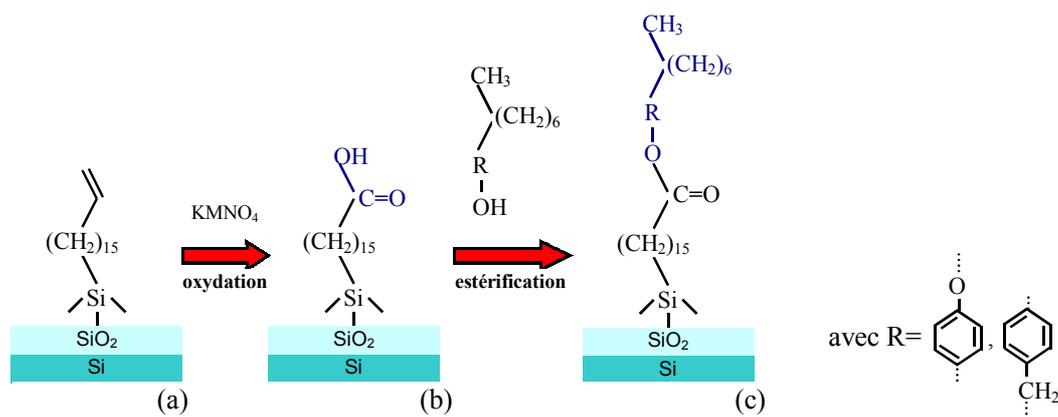


figure 5.5 : protocole de synthèse en 3 étapes chimiques pour la réalisation de nos monocouches σ - π - σ : silanisation avec des HETS (a), oxydation (b), estérification avec un alcool possédant la structure π - σ (c). Les deux alcools utilisés sont respectivement : le 4-heptyloxyphénol et le 4-heptylbenzylalcool.

Pour réaliser cette réaction d'estérification, nous avons utilisé le même protocole que celui décrit au chapitre 4. A savoir : le xylène est utilisé comme solvant et nous plaçons du DCCI (dicyclohexylcarbodiimide), pour piéger l'eau formée et ainsi faire basculer la réaction vers la formation d'ester.

Nous formons ainsi une structure σ - π - σ , constituée d'une première chaîne alkyle de 16 carbones et une seconde de 7 carbones. Avec les molécules utilisées, nous obtenons ainsi un film moins épais que par la méthode en 5 étapes. Nous devrions mesurer un courant plus important au travers de ces structures.

Cette méthode en trois étapes est plus simple et donc plus rapide, mais il est probable que la densité de la seconde couche de chaînes alkyles soit plus faible que lors de la synthèse en 5 étapes, en raison de l'encombrement stérique du phényle. De plus, le rendement d'estérification entre un alcool benzylique et cet alcool avec une chaîne alkyle pourrait être différent.

5.4 caractérisations structurales

Une fois ces structures réalisées, nous les avons caractérisées par la mesure d'angle de contact, d'ellipsométrie et de spectroscopie IR, afin de vérifier quelles sont celles qui donnent la structure attendue.

5.4.1 tension de surface

L'angle de contact avec l'eau est mesuré à chaque étape chimique lors de la réalisation des structures σ - π - σ en 5 étapes, ceci pour chaque alcool utilisé lors de l'estérification. L'ensemble de ces mesures est présenté à la figure 5.6.

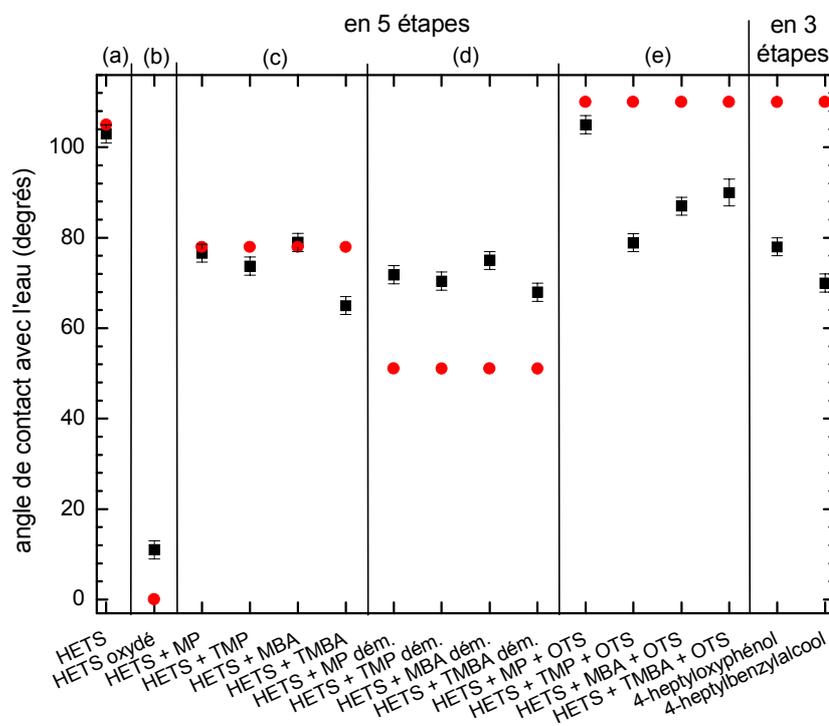


figure 5.6 : angle de contact avec l'eau à chaque étape lors de la synthèse en 5 étapes et 3 étapes : silanisation (a), oxydation (b), estérification (c), déméthylation (d) et silanisation (e). L'angle de contact mesuré (■) est comparé à l'angle attendu pour la structure considérée. Cet angle est tiré de la bibliographie (voir texte) (●).

Les deux premières étapes chimiques, la silanisation et l'oxydation, ont déjà été validées au chapitre 4. Nous retrouvons des angles de contact en accord avec ceux mesurés au paragraphe 4.3.1.

L'estérification donne des angles de contact avec l'eau en parfait accord avec la valeur attendue. Seul le TMBA se démarque et donne une valeur un peu faible. La référence utilisée est celle de *Zhao et al.*¹³ sur une monocouche terminée méthoxybenzène (ou anisole $C_6H_5-O-CH_3$). Ils mesurent un angle de contact de 78° . Nous mesurons, sans tenir compte du TMBA, un angle de contact moyen de $76 \pm 2^\circ$. Cette valeur est proche de celles obtenues sur des bords de cycles aromatiques au chapitre 4. Le groupement méthoxy n'influe donc pas sur cet angle de contact.

Lors de la déméthylation, nous allons encore utiliser comme référence *Zhao et al.*¹³ qui transforment un méthoxybenzène (ou anisole $C_6H_5-O-CH_3$) en phénol (C_6H_5-OH). Lors de cette transformation, leurs angles de contact passent de 78° à 51° . La surface devient plus hydrophile à cause de la présence de groupements hydroxyles. Les mesures sur nos échantillons ne donnent pas d'angle aussi faible après déméthylation. En moyenne, nous mesurons un angle de $71 \pm 2^\circ$. Compte tenu de l'incertitude, nous observons une sensible diminution de l'angle de contact, qui témoigne d'une modification de la surface. Cependant, cette diminution trop faible peut trouver plusieurs origines : un rendement faible de la réaction de déméthylation conduisant à une quantité plus faible de groupements hydroxyles à la surface (rappelons qu'une surface plus riche en groupement OH serait plus hydrophile). Or, *Zhao et al.*¹³ obtiennent ces groupements par greffage direct (voir tableau 4.1). Dans notre cas, c'est un greffage séquentiel. Par greffage direct, on peut s'attendre à avoir une surface plus dense en groupements conjugués. Ceci peut expliquer que nous n'obtenons pas de valeurs d'angle de contact aussi faibles que *Zhao et al.*¹³.

La dernière étape, la silanisation, est révélatrice du bon déroulement de la synthèse, car l'angle de contact doit augmenter jusqu'à $\theta_{H_2O}=110^\circ$ et $\theta_{HD}=43^\circ$ si la monocouche formée de chaînes alkyles terminées CH_3 est dense et ordonnée. Nous n'obtenons jamais rigoureusement ces valeurs d'angle, sauf lors de la synthèse avec du MP qui nous donne une valeur légèrement inférieure de $\theta_{H_2O}=105 \pm 2^\circ$ et $\theta_{HD}=20 \pm 2^\circ$. Pour les autres voies de synthèse, l'angle de contact avec l'eau n'excède pas 90° , et celui avec l'héxadécane est inférieur à 10° . Ceci montre que pour ces monocouches, les groupements hydroxyles ne sont pas suffisants, ou pas accessibles par la molécule d'OTS pour former une seconde monocouche d'alkyles bien dense et ordonnée.

Pour la synthèse en 3 étapes décrite à la figure 5.5, les angles de contact de l'eau sur la monocouche de 4-heptyloxyphénol et le 4-heptylbenzylalcool sont respectivement de $78 \pm 2^\circ$ et $70 \pm 2^\circ$. Si les molécules forment une monocouche bien dense, la surface ne doit être composée que de groupements méthyles. Et donc, l'angle de contact devrait être de 110° comme pour une monocouche d'OTS. Cependant, ici le groupement benzène doit comme nous l'avons montré au chapitre 3, induire un désordre au sein de la monocouche. De plus ici, les chaînes sont plus courtes. Nous pouvons donc nous attendre à une valeur un peu plus faible. Mais les valeurs mesurées demeurent tout de même trop faibles pour permettre de conclure quant à l'efficacité du greffage de l'heptyloxyphénol et de l'heptylbenzylalcool.

Toutes les structures finales ont été caractérisées par la mesure de tension de surface à l'aide de la méthode d'*Owens-Wendt* décrite au paragraphe 2.1.3.2. Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 5.7.

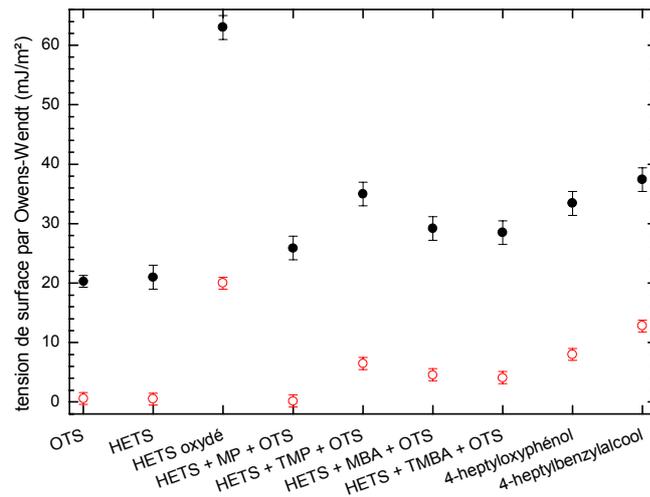


figure 5.7 : tension de surface calculée par la méthode d'Owens-Wendt sur l'ensemble des monocouches σ - π - σ . La tension de surface totale est présentée (●), ainsi que la contribution polaire (○). L'OTS, le HETS et le HETS oxydé sont présentés en référence.

Comme expliqué plus haut, idéalement nos structures σ - π - σ doivent être terminées par des groupements méthyles à la surface. Dans ce cas, les propriétés de mouillage doivent être semblables à une monocouche d'OTS, ou de HETS. Les valeurs des tensions de surface de nos hétérostructures doivent donc être autour de 21mJ/cm². Plus de réserve s'impose pour les structures réalisées en 3 étapes, comme détaillé précédemment, en raison de la présence du groupement phényle ainsi que de l'utilisation de chaîne alkyle courte (7 carbones contre 18 pour les OTS), la seconde chaîne alkyle peut être plus désordonnée.

Aucune structure n'atteint cette valeur de 21mJ/cm². Celle qui s'en approche le plus, est celle réalisée en 5 étapes à base de 4-méthoxyphénol (MP), avec une tension de surface de $\gamma_s = 25,9 = 25,7 \pm 0,2 \text{ mJ/m}^2$. Notons également que cette structure présente la tension polaire la plus faible, ce qui peut être le signe d'un plus faible désordre. Les monocouches réalisées à partir du TMBA et MBA possèdent des tensions de surface proches autour de $29,4 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$. La monocouche à base de TMP est largement au-dessus de ces valeurs avec une tension de surface de $35 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$.

Les monocouches réalisées en 3 étapes avec le 4-heptyloxyphénol et le 4-heptylbenzylalcool ont des tensions de surface élevées respectivement de $33 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$ et $37 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$. De plus, la tension polaire est plus importante respectivement de $8 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$ et $13 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$.

De ces mesures de mouillage, il est difficile de dégager une structure présentant la caractéristique attendue. Seule la monocouche à base de MP semble sortir du lot, mais avec des angles de contact un peu faibles par rapport à ce qu'on attend.

5.4.2 ellipsométrie

La mesure d'épaisseur de ces films permet en particulier de juger de la qualité de formation de la seconde chaîne alkyle par la silanisation, car cette étape doit augmenter de manière importante l'épaisseur du film. En effet, nous utilisons pour cette étape un OTS, qui doit apporter une augmentation de 25Å sur l'épaisseur. Nos mesures d'épaisseur sont réalisées lors de chaque étape chimique et pour chaque voie de synthèse (figure 5.8).

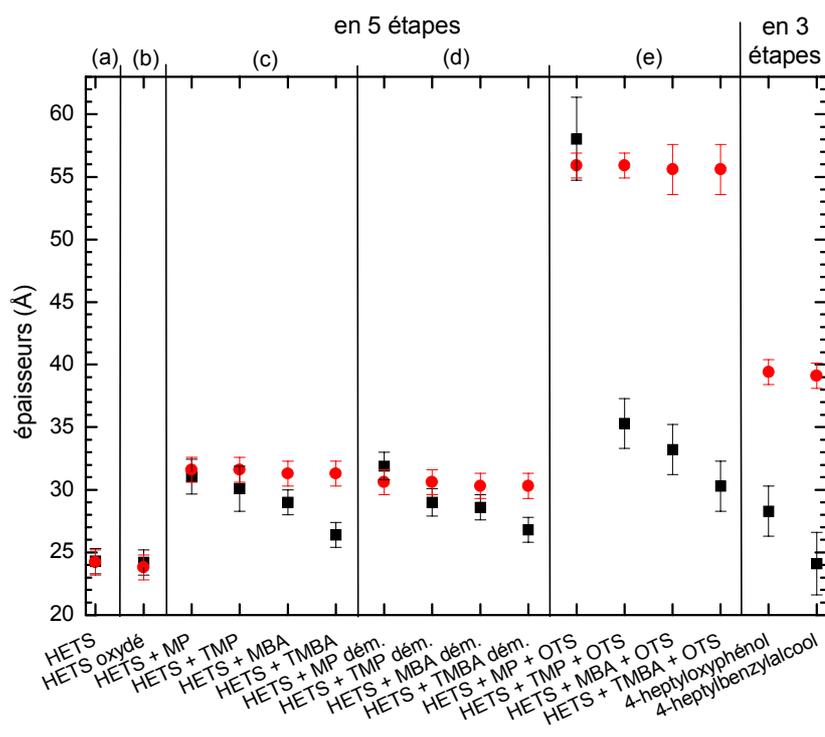


figure 5.8 : mesures des épaisseurs de l'ensemble de nos monocouches σ - π - σ par ellipsométrie (■), comparées à la longueur de la molécule calculée avec MOPAC (●). Ceci pour chaque étape chimique : silanisation (a), oxydation (b), estérification (c), déméthylation (d) et silanisation (e) pour la synthèse en 5 étapes.

Lors de la synthèse en 5 étapes, la silanisation avec le HETS et l'oxydation donnent les mêmes résultats que ceux obtenus au chapitre 4. L'estérification fait apparaître un peu de dispersion par rapport aux valeurs attendues. La structure à base de TMBA est nettement en dessous de la valeur attendue. Les autres structures donnent des épaisseurs en accord avec la longueur calculée de la molécule : les barres d'erreurs se recoupent.

La variation d'épaisseur induite par la déméthylation est très faible, car la molécule passe d'une terminaison méthoxy (OCH_3) à un groupement hydroxyle (OH). La variation de longueur de la molécule est de l'ordre de 1Å, ce qui correspond à la valeur de l'incertitude. L'ellipsomètre ne

permet donc pas de vérifier que cette réaction s'est bien produite. Nous retrouvons effectivement les mêmes épaisseurs de film que celles mesurées à l'étape chimique précédente.

La dernière étape, la silanisation par OTS nous permet de savoir quelle voie de synthèse nous donne la structure attendue. Seule la monocouche à base de 4-méthoxyphénol (MP), apparaît nettement au-dessus des autres, avec une épaisseur qui est en accord avec la valeur attendue. Cependant, l'incertitude de mesure est élevée, signe que la monocouche est inhomogène. L'épaisseur mesurée dans ce cas est de $58 \pm 3 \text{ \AA}$, en accord avec la longueur calculée de la molécule greffée de $56 \pm 1 \text{ \AA}$. Les autres structures ont une épaisseur totale moyenne de $33 \pm 1 \text{ \AA}$, valeur nettement trop faible. Nous constatons comme lors des mesures d'angle de contact, que pour ces trois échantillons (TMP, MBA, TMBA), la seconde silanisation ne se déroule pas correctement.

Lors de la voie de synthèse en 3 étapes, nous mesurons des épaisseurs finales bien trop faibles par rapport aux valeurs attendues. L'épaisseur moyenne de ces structures n'est que de $26 \pm 1 \text{ \AA}$, alors que nous attendions une valeur de $39 \pm 1 \text{ \AA}$ sur ces films. L'ensemble de ces résultats confirme ceux obtenus par l'étude des angles de contact, où l'estérification était mise en cause pour son rendement faible.

5.4.3 étude de la surface par AFM

Nous avons regardé la topographie de surface d'une structure σ - π - σ . L'échantillon à base 4-méthoxyphénol qui semble donner des résultats encourageants, a été choisi (figure 5.9).

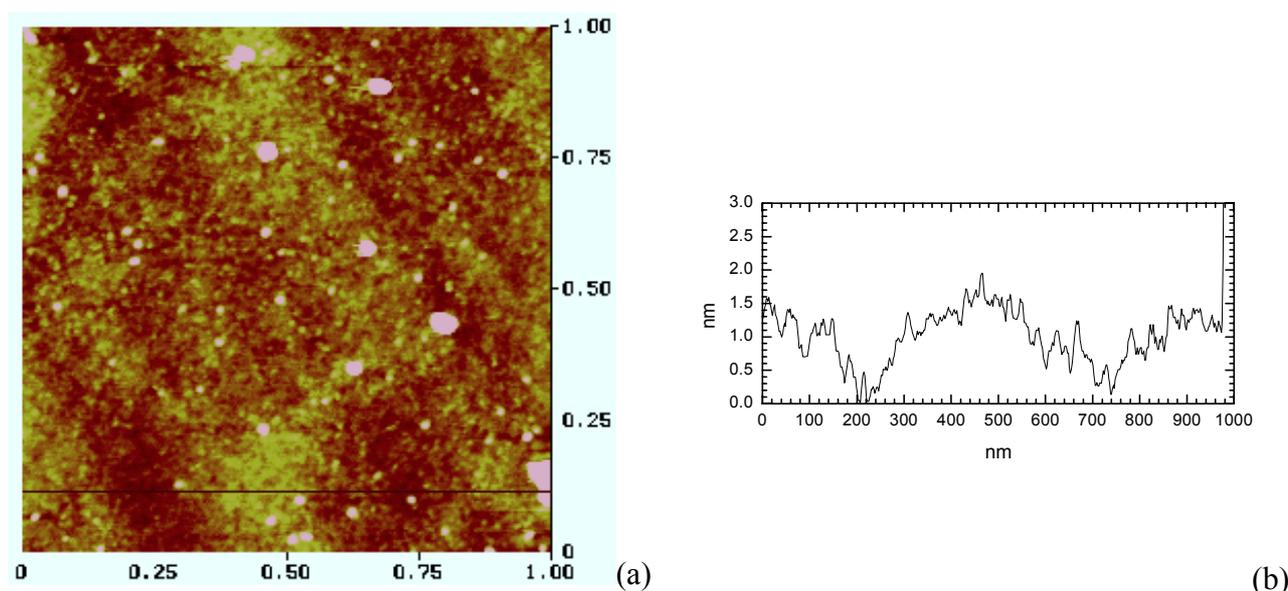


figure 5.9 : topographie AFM de la structure σ - π - σ réalisée à l'aide de la 4-méthoxyphénol, sur $1 \times 1 \mu\text{m}$, Z range 3nm, vitesse 1Hz (a), profil de la surface selon la droite sur la topographie (b).

La topographie est à comparer à celle obtenue après une estérification à la figure 4.10b. Ici, la surface est nettement plus sale, malgré un nettoyage chloroforme sous ultrasons. Nous avons la présence de saletés (points blancs) sur la surface de 15 à 20nm de haut. La rugosité RMS qui était de 0,22nm après l'estérification au chapitre 4, augmente donc considérablement, pour atteindre 1,12nm ici. Nous voyons donc que la formation de la monocouche est très inhomogène, comme nous l'avions déjà remarqué lors de la mesure de l'épaisseur par ellipsomètre sur cette structure. La modulation de l'ordre de 1,5nm observée sur notre profil (figure 5.9b) représente 25% de l'épaisseur mesurée sur cette structure.

La succession des étapes chimiques vient augmenter progressivement la rugosité de notre substrat. En effet, initialement le substrat de silicium utilisé possède une rugosité RMS de 0,11nm. Cette augmentation de la rugosité explique pourquoi la dernière étape, la silanisation, nous donne des angles de contact un peu faibles (figure 5.6). La monocouche est en effet plus désordonnée à cause de la rugosité du substrat. Elle n'est pas aussi parfaitement dense et ordonnée que la première silanisation avec les molécules d'OTS. L'augmentation de cette rugosité à chaque réaction chimique est causée par un dépôt non uniforme lors des différentes réactions. Le rendement n'est pas uniforme partout sur la surface. De plus, au cours des réactions, nous accumulons probablement des polluants chimiques (trace d'urée -N,N'-dicyclohexylurée- lors de l'estérification par exemple).

5.4.4 spectroscopie IR

5.4.4.1 voie en 5 étapes chimiques

Chaque étape chimique, et ceci pour chacune des voies de synthèse, a donné lieu à une étude en spectroscopie IR. Nous avons ainsi suivi les pics d'absorption des liaisons chimiques créées ou détruites lors de ces réactions. Les spectres dans la région d'absorption des doubles liaisons (C=C et C=O), pour les 5 étapes dans le cas du 3,4,5-triméthoxyphénol (TMP) sont présentés à la figure 5.10.

Dans la région comprise entre 1900 et 1400cm⁻¹, les pics observés sont les mêmes que ceux obtenus lors de la réalisation des monocouches σ - π . Nous retrouvons un pic très faible situé à 1649±1cm⁻¹ après estérification, et qui semble se conserver lors des étapes suivantes. Nous avons vu au paragraphe 4.3.4.2.2, que cette valeur témoigne de la présence de la double liaison carbone apportée par les cycles conjugués greffés. Nous retrouvons également après oxydation le pic de la liaison carbonyle (C=O) à 1718±1cm⁻¹. Cependant dans l'exemple présenté ici, les pics sont trop bruités, pour observer comme précédemment au chapitre 4, le déplacement de ce pic selon le groupement dans lequel il est inclus (acide carboxylique ou ester). Le pic méthylène ciseau à 1468cm⁻¹ ressort systématiquement lors de chaque spectre.

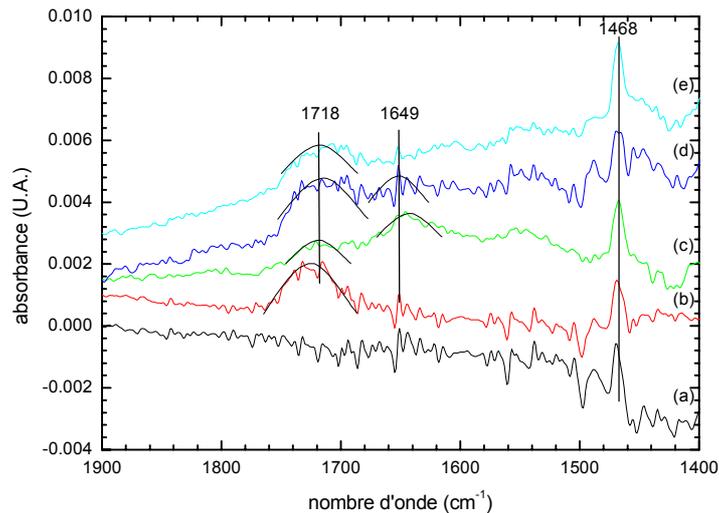


figure 5.10 : présentation des spectres d'absorption infrarouge pour les faibles nombres d'onde lors des 5 étapes chimiques menant à la structure σ - π - σ réalisée à l'aide de la 3,4,5-triméthoxyphénol : silanisation HETS (a), oxydation (b), estérification (c), déméthylation (d), et silanisation OTS (e).

Lors de l'utilisation des autres alcools, nous retrouvons toujours les mêmes pics d'absorption (voir figure 5.11).

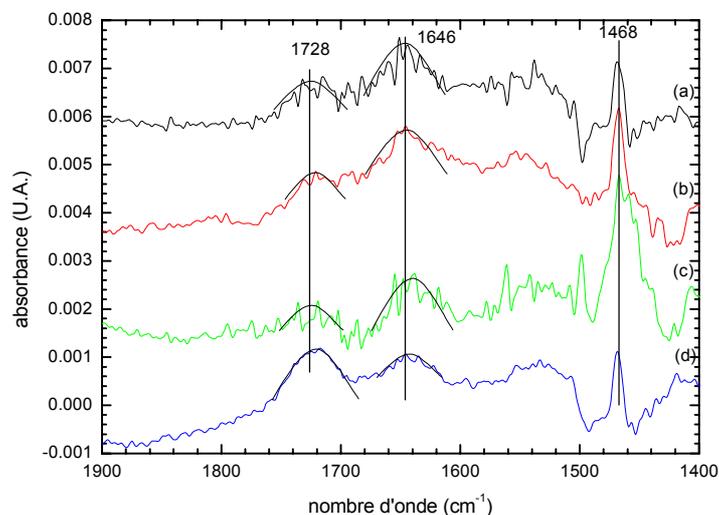


figure 5.11 : spectres infrarouges pour l'ensemble des monocouches après estérification dans la région des faibles nombres d'onde : pour la structure réalisée à l'aide de : 4-méthoxyphénol (MP) (a), 3,4,5-triméthoxyphénol (TMP) (b), 4-méthoxybenzylalcool (MBA) (c), et du 3,4,5-triméthoxybenzylalcool (TMBA) (d).

Nous retrouvons après chaque estérification : les pics d'absorption de la double liaison carbone à $1646 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, les pics du carbonyle à $1728 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que ceux du groupement méthylène à $1468 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Nous observons jusqu'à présent, les mêmes pics d'absorption que ceux observés au chapitre 4. Les pics propres à notre synthèse sont le groupement méthoxy (OCH_3)¹⁴ à 2830cm^{-1} , modifié en groupement hydroxyle (3350cm^{-1} selon *Zhao et al.*¹³) lors de la réaction de déméthylation. Nous avons tracé les spectres IR dans la région 3500 à 2800cm^{-1} , lors des 5 étapes chimiques en prenant l'exemple du 4-méthoxyphénol (figure 5.12).

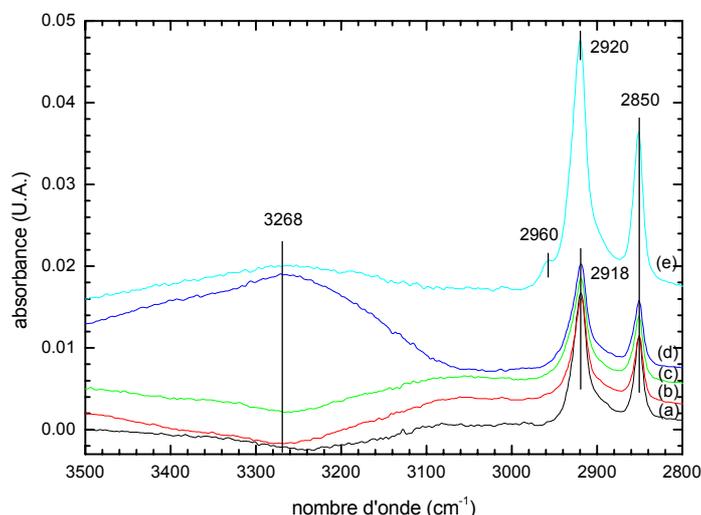


figure 5.12 : présentation des spectres d'absorption infrarouge lors des 5 étapes chimiques menant à la structure σ - π - σ réalisée à l'aide de la 4-méthoxyphénol : silanisation HETS (a), oxydation (b), estérification (c), déméthylation (d), et silanisation OTS (e).

La région d'absorption des groupements méthylène fait ressortir un pic beaucoup plus large centré vers $3268 \pm 2\text{cm}^{-1}$ très important après la déméthylation. La forme ainsi que la position de ce pic est caractéristique de la liaison hydroxyle OH^{13} . Cependant, l'eau absorbe également dans cette zone du spectre. C'est pourquoi, les spectres présentés ici ont été obtenus après une purge sous azote sec, afin d'obtenir le même taux d'hygrométrie entre la référence et l'échantillon. Ceci est vérifié en suivant les pics d'absorption de l'eau dans la région comprise entre 1900 et 1300cm^{-1} , ceux-ci ne sont plus présents. Nous voyons que ce pic devient très important après déméthylation, car nous venons remplacer nos groupements méthoxys par des groupements hydroxyles. Ces spectres semblent montrer donc que la déméthylation s'est bien déroulée. Par contre, nous n'observons pas le pic d'absorption des méthoxy attendu vers 2830cm^{-1} . Il se trouve malheureusement dans les pics d'absorption des méthylènes. *Zhao et al.*¹³, également, ne parvenaient pas à le détecter. De plus, après la seconde silanisation par des OTS, ce pic décroît preuve qu'une partie des hydroxyles a réagi pour accrocher la monocouche d'OTS à l'aide d'une liaison covalente. L'aire de ce pic ne devient cependant pas aussi faible qu'avant déméthylation. Il en reste sur la surface une certaine quantité qui n'a pas réagi avec l'OTS. En faisant le rapport des aires du pic hydroxyle après et avant la seconde silanisation, on estime le pourcentage de groupements hydroxyles qui ont réagi à $63 \pm 5\%$.

Nous retrouvons bien évidemment les pics symétriques et antisymétriques des groupements méthylènes respectivement à $2850 \pm 1\text{cm}^{-1}$ et $2918 \pm 1\text{cm}^{-1}$, sauf lors de la dernière étape de

silanisation OTS, où ce pic passe à $2920\pm 1\text{cm}^{-1}$. Ce déplacement de la position du pic antisymétrique s'accompagne également d'une aire beaucoup plus importante de ce pic après cette dernière étape chimique. De plus, lors de cette étape nous avons l'apparition d'un pic à $2960\pm 1\text{cm}^{-1}$, caractéristique du groupement méthyle (CH_3 , ν_a) apportée par la molécule d'OTS. L'aire des pics méthylène dépend de plusieurs facteurs : le nombre de groupements sur l'échantillon, mais également l'orientation de ces liaisons, la position et la forme du cristal d'ATR utilisé (les cristaux ne sont jamais rigoureusement identiques), ou l'intensité de la lampe qui varie avec le temps. Cependant, si nous supposons en première approximation que cette aire est causée essentiellement par le nombre de liaisons sur le substrat, nous pouvons voir si la monocouche formée à l'étape 5 est aussi dense que celle formée lors de la première silanisation. Ceci est réalisé en comparant deux grandeurs : le rapport « théorique » et le rapport expérimental. Tout écart à ces valeurs est du à la densité moléculaire plus faible pour les chaînes alkyles de la partie supérieure de la structure. Le rapport théorique correspond à la division du nombre de groupements méthylène après l'étape 5 (n_5) sur leurs nombres à l'étape 1 (n_1), ceci en supposant le cas idéal où la densité est la même pour les deux silanisations.

$$r_{\text{th}} = \frac{n_5}{n_1} \quad (5.1)$$

Cette valeur est comparée au rapport expérimental des aires méthylènes symétrique et antisymétrique à l'étape 5 (A_5) sur celles à l'étape 1 (A_1) :

$$r_{\text{a/s}} = \frac{A_5}{A_1} \quad (5.2)$$

Dans l'exemple cité ici : le 4-méthoxyphénol, le rapport des aires des pics antisymétrique et symétrique est respectivement de $r_a=1,95\pm 0,20$ et $r_s=2,29\pm 0,20$. La valeur théorique est de $r_{\text{th}}=32/15=2,13$. Nous voyons donc, que la monocouche formée à l'étape 5 est bien dense. Cependant le pic antisymétrique étant déplacé à $2920\pm 1\text{cm}^{-1}$, nous n'obtenons pas une monocouche aussi dense et ordonnée que lors de la première étape.

Nous avons comparé dans le tableau 5.2, les rapports des aires des pics méthylènes pour les structures utilisant les autres alcools lors de la synthèse en 5 étapes.

| molécule utilisée lors de l'estérification | r_a | r_s | r_{th} |
|--|-----------|-----------|----------|
| 4-méthoxyphénol | 1,95±0,20 | 2,29±0,20 | 2,13 |
| 3,4,5-triméthoxyphénol | 1,42±0,20 | 1,45±0,20 | 2,13 |
| 4-méthoxybenzylalcool | 1,59±0,20 | 1,60±0,20 | 2,06 |
| 3,4,5-triméthoxybenzylalcool | 1,15±0,20 | 1,16±0,20 | 2,06 |

tableau 5.2 : comparaison du rapport des aires des pics d'absorption du méthylène antisymétriques (r_a) et symétrique (r_s) à l'étape chimique 1 et 5 selon l'équation 5.2, avec le rapport théorique basé sur le nombre de méthylènes présentes dans la molécule après ces deux étapes, selon l'équation 5.1.

Selon ce tableau, nous voyons que seul le 4-méthoxy phénol donne une valeur pour le rapport des aires conforme au rapport théorique. Le 4-méthoxybenzylalcool quant à lui, donne un rapport relativement élevé de 1,6±0,2. Par contre, les molécules triméthoxy possèdent des rapports très faibles. Ces molécules avaient été choisies dans le but d'obtenir un plus grand nombre de groupements hydroxyles en surface, afin de favoriser le greffage de la monocouche d'OTS. Or ces groupements méthoxy sont très encombrants, ils peuvent probablement gêner l'estérification, et donc par la suite la silanisation de l'OTS.

De plus, le fait que le 4-méthoxyphénol donne une meilleure structure que le 4-méthoxybenzylalcool peut s'expliquer par le groupement méthylène de ce dernier, qui peut permettre au cycle conjugué de s'orienter plus couché sur le substrat rendant ainsi les groupements méthoxys moins accessibles pour l'étape chimique suivante.

Ces mesures spectroscopiques valident l'approche en 5 étapes chimiques, et nous permettent de voir quel est l'alcool le plus adapté pour cette synthèse de structure σ - π - σ . Il en ressort que le 4-méthoxyphénol est le meilleur candidat. Il forme une structure à peu près conforme à nos attentes.

5.4.4.2 voie en 3 étapes chimiques

Comme précédemment, nous avons caractérisé nos échantillons à chaque étape chimique et pour chaque molécule étudiée. La figure 5.13 présente les pics d'absorption des méthylènes à la première et dernière étape.

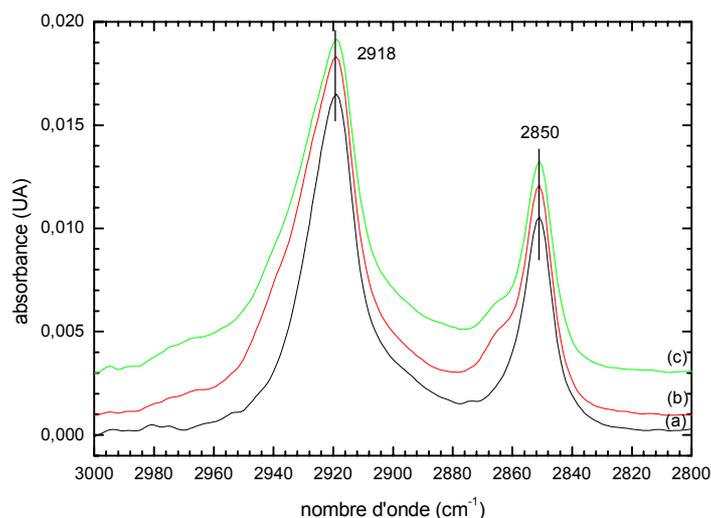


figure 5.13 : spectres d'absorbance infrarouge des méthylènes après la première étape : silanisation HETS (a), et après la troisième étape : l'estérification avec le 4-heptyloxyphénol (b) et le 4-heptylbenzylalcool (c).

Les aires des pics méthylènes sont toujours identiques après l'estérification. Nous n'avons aucun apport de méthylène lors de cette estérification. Le rapport des aires de ces pics d'absorption est comparé à celui attendu théoriquement au tableau 5.3.

| molécule utilisée lors de l'estérification | r_a | r_s | r_{th} |
|--|-----------------|-----------------|----------|
| 4-heptyloxyphénol | $1,12 \pm 0,20$ | $1,05 \pm 0,20$ | 1,40 |
| 4-heptylbenzylalcool | $1,03 \pm 0,20$ | $1,18 \pm 0,20$ | 1,47 |

tableau 5.3 : comparaison du rapport des aires des pics d'absorption du méthylène antisymétriques (r_a) et symétrique (r_s) à l'étape chimique 1 et 3 selon l'équation 5.2, avec le rapport théorique basé sur le nombre de méthylène après ces deux étapes, selon l'équation 5.1.

Ces rapports mesurés sont insuffisants comparés à la valeur attendue. En moyenne, nous obtenons un rapport de 1,1 alors que théoriquement nous devons obtenir un rapport de 1,4 environ. Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus dans la région d'absorption des doubles liaisons carbonées. En effet, aucun pic témoignant de la présence de ces liaisons n'a été observé sur ces échantillons.

Cette réaction a donc un rendement proche de zéro, comme nous l'avions déjà remarqué lors des caractérisations par mesure d'angle de contact et d'épaisseur. Nous retrouvons toujours les pics antisymétrique et symétrique des méthylènes respectivement à $2918 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $2850 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, qui correspondent aux chaînes de HETS greffés lors de la première étape. Ces molécules avec une

chaîne alkyle doivent vraisemblablement ne pas être assez solubles dans le xylène. Le solvant doit être changé, pour augmenter ce rendement d'estérification.

5.5 caractérisations électriques

Tous les échantillons synthétisés en 3 ou 5 étapes chimiques ont été caractérisés électriquement, en mesurant le courant perpendiculaire lors de l'application d'une tension continue. La méthode de mesure utilisée est celle décrite au paragraphe 2.6.1. Une courbe typique obtenue sur chaque type d'échantillon est présentée à la figure 5.14.

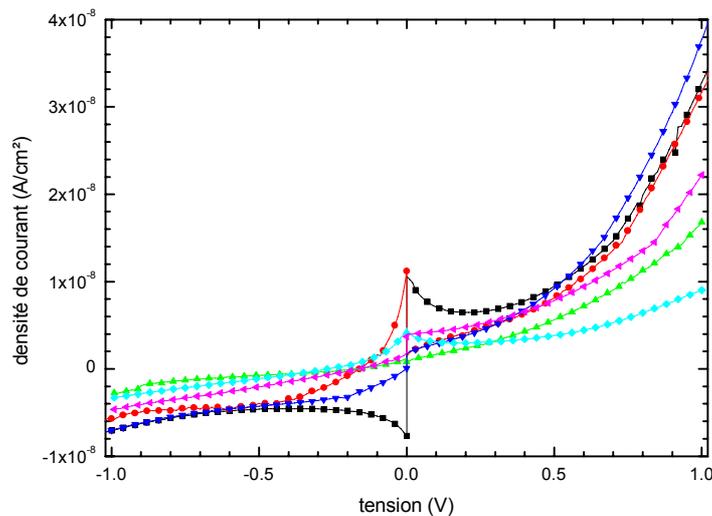


figure 5.14 : exemple de courbe de la densité de courant, en fonction de la tension appliquée sur le plot métallique, sur nos échantillons avec les monocouches en 3 étapes utilisant le 4-heptylbenzylalcool (■), le 4-heptyloxyphénol (●), et synthétisées en 5 étapes avec le 4-méthoxyphénol (▲), le 3,4,5-triméthoxyphénol (▼), le 4-méthoxybenzylalcool (◆), et le 3,4,5-triméthoxybenzylalcool (◀).

Sauf pour les monocouches réalisées en 3 étapes qui ne sont pas linéaires autour de 0V, toutes les courbes sont similaires : l'allure générale est la même et les densités de courant sont du même ordre de grandeur. Nous ne pouvons donc pas définir de conductivité pour ces échantillons synthétisés en 3 étapes. De plus, nous ne retrouvons pas sur ces courbes un effet diode tunnel résonant comme attendu (voir figure 5.3). Comme lors des deux chapitres précédents, nous analysons l'ensemble des mesures de courant, en regardant la conductivité de la monocouche (σ en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) calculée à l'aide de la relation 3.5, la densité de courant à 1V (J_{1V} en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et à -1V (J_{-1V} en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) ainsi que le ratio rectificateur (RR) défini ici comme :

$$\text{RR} = -\frac{J_{1V}}{J_{-1V}} \quad (5.3)$$

Les valeurs ont été obtenues en faisant la moyenne sur l'ensemble de nos mesures. L'écart type de ces mesures est posé égal à l'incertitude. Ces caractéristiques obtenues sur chaque monocouche sont présentées dans le tableau 5.4.

| groupe π dans la monocouche | σ (en S.cm ⁻¹) | J_{-1V} (en A.cm ⁻²) | J_{1V} (en A.cm ⁻²) | RR |
|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 4-méthoxyphénol | $(5,4\pm 5,8)\times 10^{-15}$ | $-(3,9\pm 8,3)\times 10^{-8}$ | $(2,2\pm 1,8)\times 10^{-8}$ | 5,0 \pm 4,3 |
| 3,4,5-triméthoxyphénol | $(5,8\pm 1,4)\times 10^{-15}$ | $-(2,7\pm 2,4)\times 10^{-8}$ | $(5,0\pm 1,1)\times 10^{-8}$ | 3,9 \pm 2,9 |
| 4-méthoxybenzylalcool | $(6,7\pm 3,8)\times 10^{-15}$ | $-(7,3\pm 3,3)\times 10^{-9}$ | $(1,3\pm 0,2)\times 10^{-8}$ | 2,1 \pm 0,9 |
| 3,4,5-triméthoxybenzylalcool | $(5,0\pm 3,5)\times 10^{-15}$ | $-(4,2\pm 1,1)\times 10^{-9}$ | $(1,8\pm 0,7)\times 10^{-8}$ | 4,4 \pm 1,3 |
| 4-heptyloxyphénol | --- | $-(3,6\pm 6,1)\times 10^{-7}$ | $(7,3\pm 7,5)\times 10^{-8}$ | 3,6 \pm 3,0 |
| 4-heptylbenzylalcool | --- | $-(5,5\pm 8,7)\times 10^{-7}$ | $(9,1\pm 8,7)\times 10^{-8}$ | 3,0 \pm 2,6 |

tableau 5.4 : caractéristiques électriques moyennes des monocouches σ - π - σ obtenues sur des plots de 10⁻⁴cm² : conductivité (σ) obtenue par ajustement par une fonction linéaire du graphique J(V) pour |V|<0,2V, densité de courant à -1V et 1V (J_{-1V} et J_{1V}) et le ratio rectificateur de courant (RR). L'incertitude est calculée en tenant compte de l'ensemble des mesures (une dizaine par échantillon). Elle est posée égale à l'écart type.

Les valeurs de conductivité sont pour chaque monocouche autour de 6x10⁻¹⁵S.cm⁻¹. Dans le cas de la monocouche de HETS seule, nous avons mesuré une conductivité de 6,1 \pm 1,5x10⁻¹⁵S.cm⁻¹ (voir tableau 4.3). Ces deux valeurs sont les mêmes. Par contre, une structure σ - π - σ est en moyenne, plus isolante qu'une σ - π bien que le groupement demeure identique (le HETS fonctionnalisé phényle a une conductivité de 9x10⁻¹⁴S.cm⁻¹ -tableau 4.4-).

La chaîne HETS impose sa résistivité à l'ensemble de la structure, les éventuels groupements et chaînes greffées ensuite influent peu sur la valeur de la conductivité de la structure totale.

De même, les valeurs de densité de courant à 1V et -1V sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur la monocouche de HETS seule, respectivement $J_{1V}=(4,8\pm 0,4)\times 10^{-8}$ A.cm⁻², $J_{-1V}=(-1,9\pm 1,3)\times 10^{-8}$ A.cm⁻² (tableau 4.3). Les 2 monocouches à base de benzylalcool donnent des densités de courant à -1V plus faibles : d'environ -5x10⁻⁹A.cm⁻², ce qui est le signe d'une structure plus isolante. Par contre, les structures réalisées en trois étapes ont des densités de courant plus élevées à -1V.

Le ratio rectificateur reste toujours proche de l'unité compte tenu de l'incertitude statistique de cette grandeur. Nous remarquons tout de même une légère tendance à avoir une densité de courant plus importante lors de l'application d'une tension positive, comme nous le remarquons sur la figure 5.14. Nous avons exactement la même tendance sur la monocouche de HETS simple (tableau 4.3). Nous avons mesuré sur cette monocouche un ratio rectificateur de 0,4 \pm 0,2, mais avec une

définition de ce ratio inversé (car l'effet redresseur est dans l'autre sens). Avec la définition (5.3), ce ratio vaut $3,4 \pm 1,6$, valeur très semblable à celles du tableau 5.4.

Sur les structures les plus épaisses, nous avons augmenté la tension jusqu'ici maintenue à 1V. Nous sommes montés jusque 2V, valeur limite. Au-delà, la structure risque de claquer sous l'effet du champ électrique très intense, détruisant irréversiblement le film. Nous avons utilisé les structures les plus épaisses afin de minimiser la valeur de ce champ. Nous avons donc choisi les structures réalisées en 5 étapes à base de 3,4,5-triméthoxyphénol et les 4-méthoxyphénol. Deux courbes typiques de ces échantillons sont présentées à la figure 5.15.

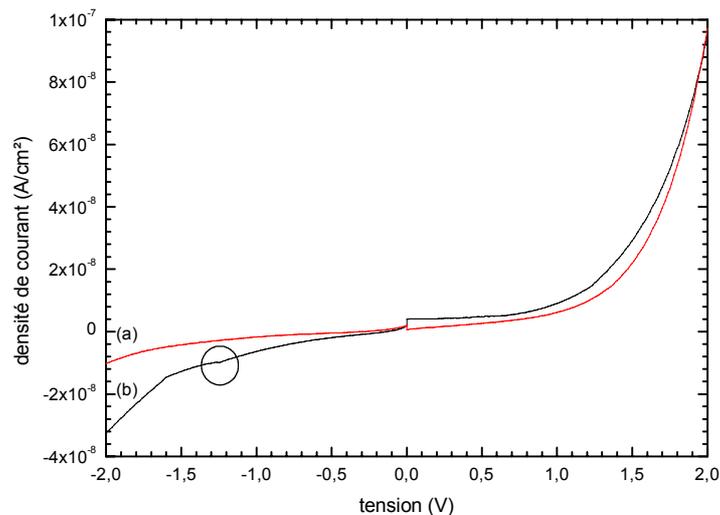


figure 5.15 : exemple de courbe de densité de courant, en fonction de la tension appliquée entre -2 et $2V$, au plot métallique, sur le substrat avec la monocouche de 4-méthoxyphénol (a), 3,4,5-triméthoxyphénol (b). Cette dernière structure présente un petit pic vers $-1,25V$ (dans le cercle).

Ces courbes sont le parfait prolongement de celles obtenues à la figure 5.14. Nous retrouvons d'ailleurs un léger effet rectificateur de l'ordre de 2, comme précédemment. De plus, la structure σ - π - σ à base de 3,4,5-triméthoxyphénol présente un léger pic situé vers $-1,25V$. Ce pic, signe d'un éventuel effet diode RDN, est agrandi à la figure 5.16.

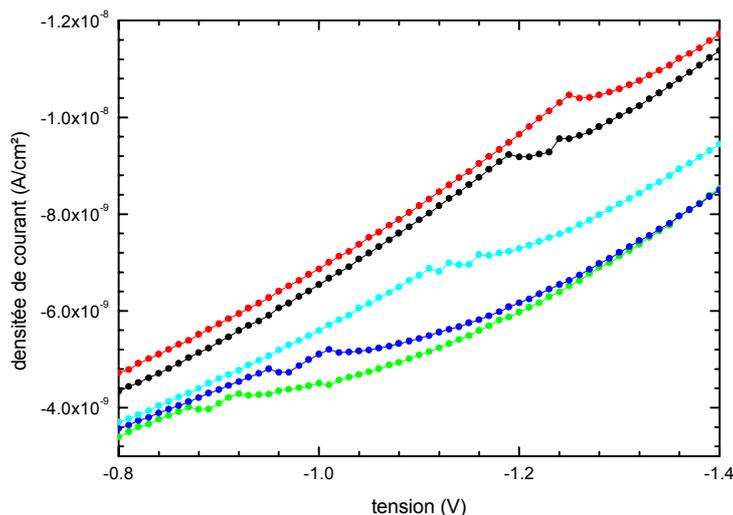


figure 5.16 : 5 mesures obtenues sur un échantillon σ - π - σ réalisé par cinq étapes chimiques à l'aide du 3,4,5-triméthoxyphénol. Ces 5 caractéristiques présentent un léger pic entre $-1,0$ et $-1,2$ V.

Nous avons tracé 5 caractéristiques densité de courant en fonction de la tension appliquée (entre $-0,8$ et $-1,4$ V), sur une structure σ - π - σ synthétisée à l'aide du 3,4,5-triméthoxyphénol. Ces 5 caractéristiques obtenues sur des zones différentes de l'échantillon montrent la reproductibilité de cet effet, qui semble être la manifestation de l'effet de diode tunnel résonant attendu.

Afin de mesurer cet effet, nous introduisons ici le rapport R_{PV} , rapport du courant mesuré au pic (I_{pic}) sur le courant mesuré dans la vallée (I_{val}) :

$$R_{PV} = \frac{I_{pic}}{I_{val}} \quad (5.4)$$

Pour l'ensemble de nos mesures, ce rapport vaut en moyenne $R_{PV}=1,011\pm 0,004$. La tension du pic vaut dans notre cas en moyenne $V_{pic}=-1,10\pm 0,13$.

A la figure 5.2, nous avons vu selon le modèle décrivant le phénomène, que pour notre substrat dopé fortement n le pic apparaît lors de l'application d'une tension positive, c'est à dire quand la LUMO de la molécule est en résonance avec la BC du silicium. Or, nous mesurons une tension du pic négative, ce qui semble indiquer qu'ici l'injection électronique s'effectue du métal vers la BC du silicium, lors de la résonance entre la HOMO de la molécule et la BC du silicium. Cette résonance n'est pas favorable à un coefficient de transmission élevé car selon la figure 4.34 sur une structure σ - π , la densité d'état de la HOMO est plus faible que celle de la LUMO. C'est pourquoi la résonance LUMO-BC lors de l'application d'une tension positive donnerai un pic plus important, car la densité d'état de la LUMO est plus élevée et permet ainsi d'avoir un coefficient de transmission plus important. Ce pic n'ayant pas pu être observé, il doit sûrement se trouver à des tensions supérieures à 2V. Mais malheureusement au-delà de cette tension, nous claquons le film monomoléculaire.

Des calculs théoriques ont également mis en évidence un phénomène similaire. *Di Ventura et al.*¹⁵ ont calculé le transport électronique au travers d'une molécule de benzène-1,4-dithiol en appliquant une grille polarisée le long de la molécule. Ils obtiennent un effet résistance différentielle négatif (rapport d'environ 1,5) pour des tensions positives, lors de la mise en résonance de la LUMO de la molécule avec le niveau de *Fermi* de l'électrode. La même équipe¹⁶ sur une molécule benzène également, mais avec un groupement NO₂ supplémentaire et sans polarisation de grille, a encore observé lors du calcul un effet de résistance différentielle négatif (rapport d'environ 1,3) lors de la mise en résonance de la HOMO avec l'énergie de *Fermi* quand on applique une tension négative. Ces études montrent l'influence décisive de la structure chimique de la molécule sur ses propriétés électriques (notamment sur l'effet RDN). Sans la présence du groupement NO₂ sur la molécule, la LUMO est à environ 1eV du niveau de *Fermi* (résonance de la LUMO pour une tension positive). Par contre avec ce groupement NO₂ c'est la HOMO qui est proche d'environ -0,5eV du niveau de *Fermi* (résonance de la HOMO pour une tension négative).

La structure présentant le pic n'est pas celle dont la structure est conforme à notre attente. En effet, pour la structure à base de 3,4,5-triméthoxyphénol, les caractéristiques structurales ont montré que la seconde chaîne alkyle n'était pas très dense (rapport de $1,42 \pm 0,20$ entre le pic d'absorption antisymétrique des méthylènes à l'étape 5 sur l'étape 1). Le fait que cette seconde chaîne alkyle ne soit pas complète favorise peut être cet effet diode tunnel résonant (la barrière isolante est plus faible), ce qui expliquerait pourquoi nous n'avons pas obtenu cet effet sur des structures dont la seconde chaîne alkyle est beaucoup plus dense, comme celles à base de 4-méthoxyphénol.

Les structures synthétisées sont vraisemblablement trop isolantes, pour donner un effet diode tunnel résonant très marqué. Des chaînes alkyles plus courtes lors de l'étape 1 et l'étape 5 sont nécessaires pour accentuer cet effet. Pour optimiser ce système, il faut obtenir un courant de pic (I_{pic}) important pour cela la barrière doit être assez fine et le coefficient de transmission via l'orbitale moléculaire (calculable théoriquement) important. Ensuite, le courant de vallée ($I_{\text{vallée}}$) doit être faible ce qui est notre cas dans ces travaux. Mais les barrières sont trop isolantes ce qui induit aussi un I_{pic} faible. De plus, nous ne connaissons pas le coefficient de transmission pour la HOMO de la molécule, mais qui pourrait être calculé théoriquement. Une autre perspective serait de comparer les résultats obtenus pour différents substrats dopés *n* ou *p*, pour mettre en évidence les différentes résonances (électron avec BC et trous avec BV). Il est possible aussi de changer la nature du groupement conjugué, pour modifier la position des HOMO et des LUMO et mettre en évidence l'effet RDN pour des tensions positives inférieures à 2V, afin d'éviter le claquage de la structure.

5.6 conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de fabriquer une diode moléculaire à effet tunnel résonant. Nous avons donc synthétisé plusieurs structures pouvant présenter cet effet. La structure doit être du type barrière-puits-barrière, ce qui correspond au niveau des liaisons chimiques à une structure du type σ - π - σ : une chaîne alkyle (de 17 carbones), un groupement cyclique (un cycle phényle) et une seconde chaîne alkyle (de 7 à 18 carbones). 6 structures de ce type ont été synthétisées, dont 4 par une voie de synthèse en 5 étapes, et 2 autres en 3 étapes. Ces synthèses s'appuient sur celles développées au chapitre 4.

Toutes ces structures, et à chaque étape chimique, ont été caractérisées par mesure d'angle de contact, ellipsométrie et spectroscopie IR. La qualité structurale de ces échantillons est très dispersée. Les échantillons réalisés en 3 étapes souffrent d'un rendement proche de zéro lors de la dernière étape chimique : une estérification. Ici, il semble que le solvant soit en cause. Le xylène que nous avons utilisé ne solubilise pas suffisamment les molécules utilisées. Un autre solvant devrait être utilisé. Pour la synthèse en 5 étapes, les structures sont plus proches de ce que nous attendions, comme en témoigne l'augmentation de l'épaisseur du film, ainsi que l'augmentation du nombre de méthylènes détectés par IR lors de la dernière étape de greffage de la chaîne alkyle. De plus, dans ce cas, chaque étape chimique a pu être suivie et validée par spectroscopie IR.

Parmi les quatre structures, nous avons ainsi obtenu une structure σ - π - σ conforme à nos attentes possédant une seconde chaîne alkyle presque aussi dense que la première selon les mesures de spectroscopie IR. Cependant, la microscopie en champ proche sur cet échantillon a montré une inhomogénéité de la surface, ce qui explique la dispersion des épaisseurs mesurées par ellipsométrie, ainsi que le désordre plus important des secondes chaînes alkyles. Cette inhomogénéité est probablement due au nombre important d'étapes chimiques mises en œuvre pour réaliser cette synthèse.

Chaque échantillon a été caractérisé par la mesure de courant au travers de la structure lors de l'application d'une tension comprise entre -1 et 1 V. Pour toutes les structures, nous avons mesuré des densités de courant et des conductivités très proches de celles que nous avons obtenues sur des monocouches de HETS au chapitre 4, mais aucune trace d'effet diode tunnel résonant dans cette gamme de tension.

En montant à des tensions plus élevées, une structure parmi les 6 qui ne possède pas la seconde barrière σ la plus dense, présente un léger pic de tension, ceci de manière reproductible, attribuable à un effet diode tunnel résonant. Les structures que nous avons synthétisées sont donc constituées de chaînes alkyles trop longues (entre 24 et 35 carbones pour l'ensemble de la structure). Pour obtenir un effet plus marqué, il est plus raisonnable d'avoir la première et la seconde chaîne constituées

chacune de 8 à 12 carbones. Cette structure peut être réalisée selon la synthèse en 5 étapes que nous avons validée, en utilisant à la première et dernière étape chimique des molécules plus courtes.

5.7 bibliographie

- ¹ M.A. Reed,
Proceeding of the IEEE, **87(4)**, 652-658 (1999)
- ² F.R.F. Fan, J. Yang, S.M. Dirk, D.W. Price, D. Kosynkin, J.M. Tour, A.J. Bard,
Journal of the American Chemical Society, **123(10)**, 2454-2455 (2001)
- ³ R. Maoz, R. Yam, G. Berkovic, J. Sagiv,
Thin Films, **20**, 41-68 (1995)
- ⁴ R. Maoz, J. Sagiv, D. Degenhardt, H. Möhwald, P. Quint,
Supramolecular Science, **2(1)**, 9-24 (1995)
- ⁵ R. Maoz, S. Matlis, E. DiMasi, B.M. Ocko, J. Sagiv,
Nature, **384(6605)**, 150-153 (1996)
- ⁶ S. Kato, C. Pac,
Langmuir, **14(9)**, 2372-2377 (1998)
- ⁷ L. Netzer, J. Sagiv,
Journal of the American Chemical Society, **105(3)**, 674-676 (1983)
- ⁸ N. Tillman, A. Ulman, T.L. Penner,
Langmuir, **5**, 101-111 (1989)
- ⁹ N. Mino, K. Ogawa,
Langmuir, **9(5)**, 1280-1283 (1993)
- ¹⁰ Z.H. Jin, D.V. Vezenov, Y.W. Lee, J.E. Zull, C.N. Sukenik, R.F. Savinell,
Langmuir, **10(8)**, 2662-2671 (1994)
- ¹¹ N. Tillman, A. Ulman, J.S. Schildkraut, T.L. Penner,
Journal of the American Chemical Society, **110**, 6136-6144 (1988)
- ¹² J. Sagiv,
Journal of the American Chemical Society, **102**, 92 (1980)
- ¹³ B. Zhao, D. Mulkey, W. J. Brittain, Z. Chen, M.D. Foster,
Langmuir, **15(20)**, 6856-6861 (1999)
- ¹⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh,
Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, édition Masson (1997)
- ¹⁵ M. Di Ventra, S.T. Pantelides, N.D. Lang,
Applied Physics Letters, **76(23)**, 3448-3450 (2000)
- ¹⁶ M. Di Ventra, S.G. Kim, S.T. Pantelides, N.D. Lang,
Physical Review Letters, **86(2)**, 288-291 (2001)

EN CONCLUSION

Ce travail se situe dans le cadre des recherches en électronique moléculaire. Nous avons tout d'abord décrit les objectifs, les enjeux, mais également les obstacles de ce nouvel axe de recherche. Nous avons décrit les principales expériences réalisées dans ce domaine, donnant lieu à des composants moléculaires (fil, diode de redressement, diode à résistance différentielle négative, et interrupteurs). Nous avons détaillé à chaque fois l'expérience ainsi que le mécanisme mis en jeu. Tout ceci a permis de dégager des principes que nous avons appliqués pour le reste de ce travail. Nous avons également présenté rapidement les monocouches auto-organisées que nous avons utilisées dans cette étude.

La monocouche σ - π est le premier système étudié. Ces monocouches σ - π ont tout d'abord été obtenues en une seule étape par greffage direct d'une molécule possédant cette structure σ - π et un groupement greffant. Le groupement π est un thiophène. La chaîne alkyle est composée de 8 et 13 carbones, et le groupement greffant respectivement un triméthoxysilane et un trihydroxysilane. Nous avons toujours caractérisé ces structures à l'aide des outils présentés dans le chapitre 2. Nous avons vu que ces monocouches sont peu denses. Cependant, dans le cas de la molécule de 13 méthylènes avec un groupement trihydroxysilane, nous avons réussi à augmenter le nombre de molécules greffées en utilisant du chlorure de thionyle durant la synthèse. Pour ces molécules, les monocouches sont inhomogènes. Ici, selon les mesures de caractérisation structurale, le groupement π plus volumineux empêche les chaînes alkyles de se rapprocher autant que dans une monocouche d'OTS par exemple. C'est donc ce groupement qui limite la compacité de la monocouche. Ces structures ont ensuite été caractérisées électriquement (caractérisation courant-tension). A cause des mauvaises propriétés structurales de ces monocouches, les propriétés de transport électronique mettent en évidence un effet parasite (tension d'*offset*), et l'effet redresseur de courant disparaît. Cette structure pourrait être améliorée en utilisant des molécules terminées trichlorosilane (plus réactifs), et avec une chaîne plus longue (18 carbones) pour améliorer la qualité de la monocouche.

Nous avons ensuite réalisé cette structure σ - π en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle possédant les liaisons σ (de 8 à 17 carbones) ainsi que le groupement aromatique possédant les liaisons π en surface (alcool benzylique, pyrène, thiophène, anthracène, 3-4 éthylène dioxythiophène méthanol, 3-4 éthylène dioxybenzyl méthanol). Cette structure a été ici réalisée par modification chimique de la surface en 3 étapes chimiques. Nous avons tout d'abord validé cette synthèse à l'aide d'un ensemble de techniques de caractérisation (énergie de surface, ellipsométrie, spectroscopie IR, diffraction X). Chaque étape chimique a été validée. La structure finale possède des chaînes alkyles bien denses et ordonnées pour les plus longues, et des groupements aromatiques greffés à la surface dans un état plus désordonné.

L'étude des propriétés électriques a montré que le courant augmente à travers ces chaînes alkyles avec la diminution de leurs longueurs, en accord avec les résultats publiés. Cependant, ces films

demeurent isolants, avec une conductivité de $(6\pm 1)\times 10^{-15}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et une densité de courant à 1V de $(4,8\pm 0,4)\times 10^{-8}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la molécule de HETS. De plus, le fait d'accrocher des groupements aromatiques vient d'une part augmenter de 1 à 2 décades la densité de courant à 1V, comme observé dans la littérature par d'autres auteurs, et vient d'autre part, créer une asymétrie du courant : le courant à -1V est systématiquement plus important qu'à 1V. Nous avons donc fabriqué une diode moléculaire à l'aide de ces structures. Le rapport de rectification entre ces deux courants vaut 7 en moyenne et peut atteindre 16 dans le meilleur des cas. Nous avons expliqué le mécanisme donnant lieu à cet effet rectificateur de courant à partir de la position des niveaux d'énergie de notre structure, et ceci grâce aux études théoriques réalisées dans notre laboratoire.

De plus, ces structures ont fait l'objet d'études de stabilité thermique. Nous avons montré qu'elles peuvent endurer des températures de 300°C durant 30 minutes en atmosphère inerte sans subir de dommages très importants. Cependant, ces résultats doivent être optimisés. De nombreuses questions restent posées. Notamment, la structure de nos monocouches synthétisées n'est pas parfaitement connue. Nous ne savons pas parfaitement comment sont organisés les groupements aromatiques greffés.

L'autre structure étudiée, une monocouche σ - π - σ , a été réalisée selon 2 méthodes différentes : respectivement en 3 ou 5 étapes chimiques. Nous avons expliqué pourquoi cette structure peut se comporter comme une diode tunnel résonante. La première chaîne alkyle de cette structure possède 16 carbones. Lors de la synthèse en trois étapes, nous avons utilisé deux molécules différentes (heptyloxyphénol et heptylbenzylalcool). Dans la voie en 5 étapes, nous en avons testé quatre différentes. Dans tous les cas, le groupement aromatique est un phényle. Comme précédemment chaque étape chimique, et ceci pour chaque échantillon, a été caractérisée en détail. Sur ces échantillons, un seul a donné la structure attendue, avec une seconde chaîne alkyle relativement bien dense et ordonnée. Pour cet échantillon réalisé en 5 étapes, chaque étape a été validée par nos mesures. Cependant, c'est sur un échantillon possédant une seconde chaîne alkyle un peu moins dense que nous avons obtenu un effet électrique intéressant. Nous avons obtenu de manière reproductible un léger pic dans la caractérisation courant-tension, caractéristique d'un effet de diode à effet tunnel résonant. L'amplitude du rapport courant du pic sur courant de la vallée reste assez faible : de $1,011\pm 0,004$. Nous avons discuté des possibles raisons, et nous avons émis quelques propositions pour améliorer ce premier résultat. Pour ces structures, le protocole de synthèse en 5 étapes a été validé mais il doit être optimisé en utilisant des chaînes plus courtes (entre 8 et 12 carbones pour chaque chaîne alkyle), et également en faisant varier le groupement π central. Pour la synthèse en 3 étapes, le solvant que nous avons utilisé (le xylène) semble poser problème. Un autre solvant plus polaire tel que tétrahydrofuran anhydre pourrait donner de meilleurs résultats.

L'ensemble de ces travaux ont donc démontré la faisabilité de réalisation de composants moléculaires : des diodes à redressement de courant et également des diodes à effet tunnel résonant. Nous avons démontré la réalisation de diode de redressement à l'aide de molécules qui ne possèdent pas de couple donneur et accepteur. Les effets de rectification mesurés sont comparables à ceux

obtenus sur la molécule de C₁₆H₃₃Q-3CNQ (voir paragraphe 1.4.1), avec ici une synthèse plus simple à mettre en oeuvre.

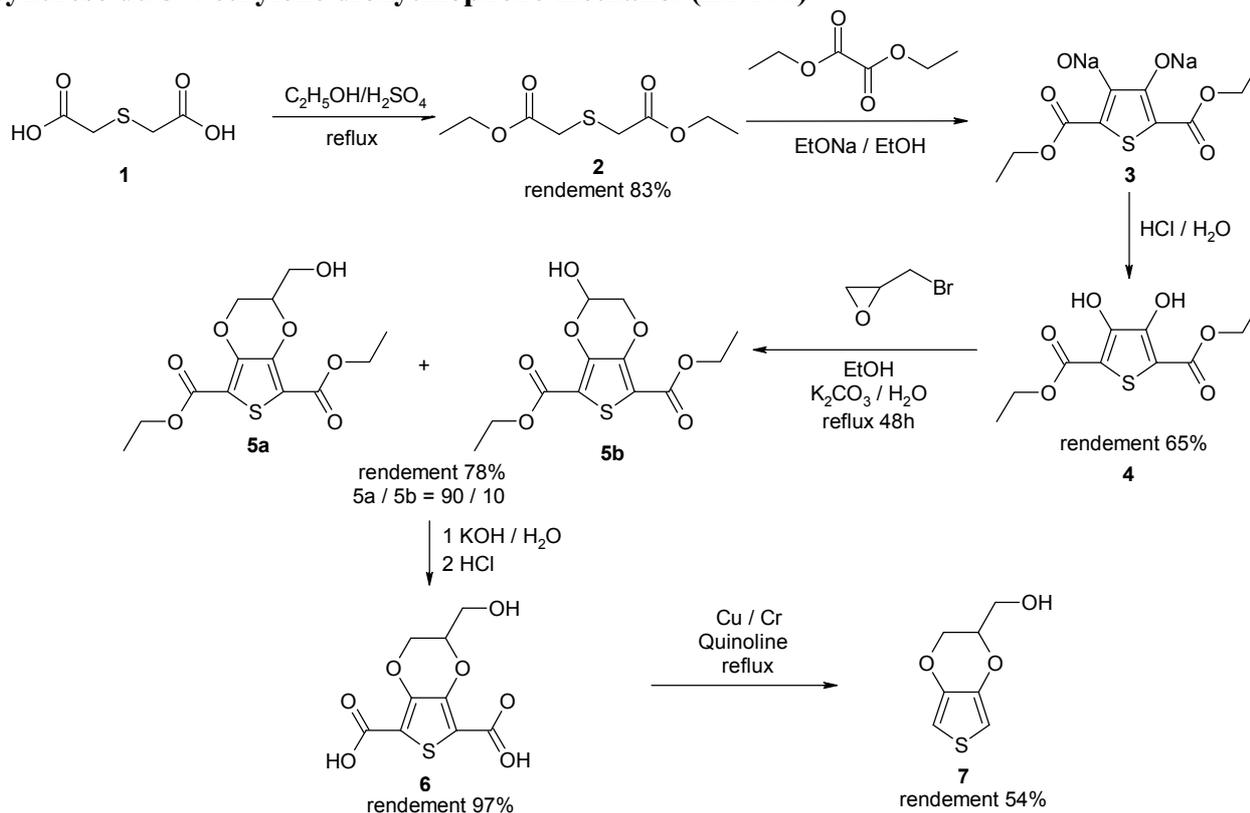
De plus, une fois démontrée la possibilité de ces molécules de se comporter comme un composant électronique, l'étape suivante consiste à utiliser ces composants moléculaires dans une architecture interconnectée (par exemple un réseau de type *cross-bar*) pour la réalisation de circuits moléculaires (mémoires moléculaires). Une voie explorée actuellement à l'IEMN dans le cadre du projet DIODEMOL, est de réaliser ces monocouches sur silicium non oxydé dans des lignes de 30 à 100 nm espacées par de l'oxyde de silicium, puis de venir adresser une petite surface de ces lignes (environ 100nm²) à l'aide de nanotubes de carbones. Chaque petite surface peut ainsi être adressée individuellement, ce qui pourra donner lieu à la réalisation de mémoire à haute capacité de stockage.

L'utilisation de matériaux organiques pour réaliser ces réseaux de composants habituellement obtenus à l'aide de semi-conducteurs, permettrait de baisser considérablement les coûts de fabrication de ces composants, et aussi, de fabriquer ce composant à l'aide d'une seule de ces molécules.

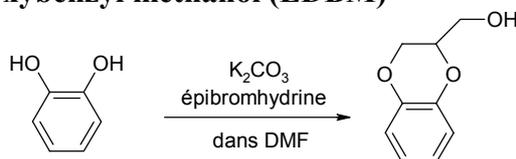
Annexe 1 : synthèse des molécules utilisées

Nous avons utilisé dans ces travaux différentes molécules synthétisées par l'équipe de *C. Chevrot* à l'université de *Cergy-Pontoise*, de *S. Palacin* du CEA à *Saclay* (synthèse du HETS), et de *O. Bouloussa* de l'Institut *Curie* à *Paris* (synthèse du TETS). Nous présentons ici schématiquement les principales étapes de synthèse pour réaliser ces molécules.

synthèse du 3-4 éthylène dioxythiophène méthanol (EDTM)¹

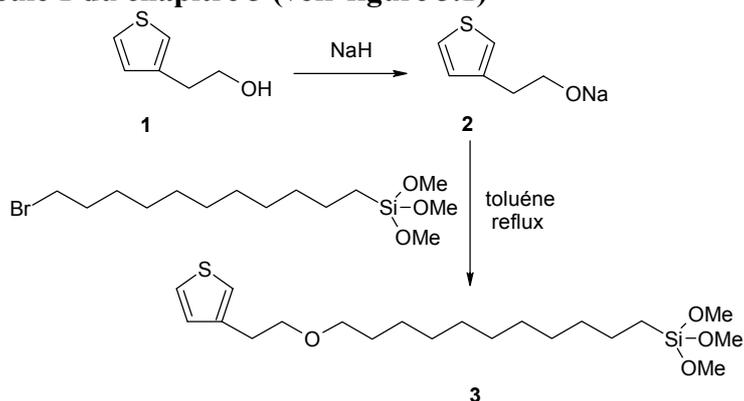


synthèse du 3-4 éthylène dioxybenzyl méthanol (EDBM)

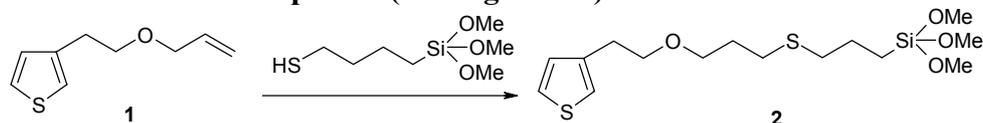


¹ O. Stephan, P. Schottland, P.Y. Le Gall, C. Chevrot, C. Mariet and M. Carrier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **443**, 217-226 (1998)

synthèse de la molécule 1 du chapitre 3 (voir figure 3.1)



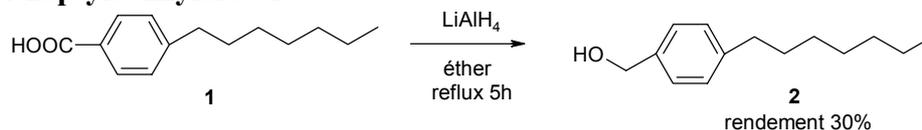
synthèse de la molécule 2 du chapitre 3 (voir figure 3.1)



synthèse du 4-heptyloxyphénol

commercial : Aldrich référence 22,212-7

synthèse du 4-heptylbenzylalcool



synthèse du tetradecyl-1-enyl trichlorosilane (ou TETS) et de l'heptadecyl-1-enyl trichlorosilane (ou HETS)

La synthèse de ces molécules s'appuie sur les travaux de *M. Bonnier*².

² M. Bonnier,
Thèse, Université Paris 6 (1997)

Annexe 2 : communications associées à ces travaux

PUBLICATION

J. Collet, S. Lenfant, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, K. Kham, C. Chevrot,
High anisotropic conductivity in organic insulator/semiconductor heterostructure
Applied Physics Letters, 76(10), 1339-1341 (2000)

COMMUNICATIONS ORALES ET POSTERS

S. Lenfant, D. Vuillaume,

Etude de films organiques conducteurs monomoléculaires réalisés par auto-assemblage
Journées du GDR Films moléculaires bidimensionnels,
Carcans Maubuisson (France), 21-24 septembre 1999

S. Lenfant, J. Collet, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, K. Kham, C. Chevrot,

Organisation et propriétés électroniques de monocouches d'alkylsiloxanes fonctionnalisées par des groupes conjugués
Colloque Electronique et Nanotechnologies Moléculaires,
Paris (France), 27-28 octobre 1999

S. Lenfant, D. Vuillaume,

Etude de films organiques conducteurs monomoléculaires réalisés par auto-assemblage
Journées du GDR "Films moléculaires bidimensionnels,
Obernai (France), 27-30 juin 2000

S. Lenfant, J. Collet, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, K. Kham, C. Chevrot,

Organisation et propriétés électroniques de monocouches d'alkylsiloxanes fonctionnalisées par des groupements conjugués
7 ièmes Journées de la Matière Condensée de la Société Française de Physique,
Poitiers (France), 29 août-1 septembre 2000

D. Vuillaume, J. Collet, S. Lenfant, O. Bouloussa, F. Rondelez, K. Kham, F. Tran-Van, C. Chevrot,

Electron transport in monolayers of sigma/pi heterostructures (invité)
Molecular Electronics 2000,
Hawaï (Etats-Unis), 10-14 décembre 2000

D. Vuillaume, S. Lenfant, J. Collet,

Organic self-assembled monolayers and nano field effect transistor (invité)

46th annual meeting SPIE,

San Diego (Etats-Unis), 29 juillet-3 août 2001

S. Lenfant, D. Vuillaume, K. Kham, F. Tran-Van, C. Chevrot,

Organisation et propriétés électroniques de monocouches d'alkylsiloxanes fonctionnalisées par des groupements conjugués

Congrès annuel de la SFP,

Strasbourg (France), 9-13 juillet 2001

S. Lenfant, D. Vuillaume, F. Tran-Van, C. Chevrot,

Electron transport in a monolayers of conjugated molecules

European Conferences on Molecular Electronics,

Kerkrade (Pays-Bas), 12-16 septembre 2001

Monocouches organiques auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires

Ce travail se situe dans le cadre des recherches en électronique moléculaire. Après une présentation des enjeux et des challenges, nous décrivons les principales réalisations dans ce domaine.

Dans un premier temps, nous avons entrepris la réalisation par silanisation de monocouches auto-assemblées sur silicium. Ces monocouches de différentes épaisseurs (8, 14 et 17 carbones) ont été fonctionnalisées en trois étapes chimiques à l'aide de 6 groupements aromatiques. Les caractérisations structurales (mouillage, ellipsométrie, FTIR, AFM, diffraction X) valident la réalisation des structures. L'étude de stabilité thermique sur ces structures montre qu'elles endurent des températures de 300°C pendant 30 minutes. Lors de l'étude électrique nous montrons que ces structures demeurent isolantes, et qu'elles présentent un effet rectificateur de courant (diode moléculaire) avec un rapport rectificateur de 7 en moyenne et de 16 dans le meilleur des cas. L'origine de cet effet a été expliqué.

Dans une deuxième partie, ces monocouches fonctionnalisées ont été obtenues en une seule étape par greffage de molécules contenant une tête greffante et un groupement conjugué (thiophène), séparé par une chaîne alkyle (de 8 et 13 carbones). Les caractérisations structurales ont montré que le groupement limite la densité du film, le rendant inhomogène. Les caractéristiques électriques sont par conséquent inhomogènes et présentent des effets parasites.

La dernière structure, une monocouche constituée d'une chaîne alkyle (17 carbones), d'un groupement dérivé phényle (4 différents ont été utilisés) recouvert d'une autre chaîne alkyle (7 et 18 carbones) a été réalisée en 3 et 5 étapes chimiques. Lors de la caractérisation structurale nous avons trouvé une structure présentant une seconde monocouche alkyle presque aussi dense que la première. La caractérisation électrique courant-tension fait apparaître un léger pic caractéristique d'une diode à effet tunnel résonant.

Mots-clés

- monocouche organique
- électronique moléculaire
- auto-assemblage
- chimie des surfaces
- assemblage supramoléculaire
- réactivité des surfaces
- silanisation
- nanostructure

Organic self-assembled monolayers for molecular diodes

This work concerns the general framework of molecular electronics. After the presentation of the stakes and the challenges, we describe the main achievements in this field.

First, we made self-assembled monolayers on silicon by silanization. These monolayers with various thicknesses (8, 14 and 17 carbons) are functionalized in three chemical steps, with 6 different conjugated moieties at their ends. The structural characterizations (contact angle, ellipsometry, FTIR, AFM, X-ray diffraction) validate the realization of these structures. Thermal studies on these monolayers shows that they are stable to temperatures up to 300°C. The electrical studies reveal that these structures behave as good insulators, and they exhibit a current rectification effect (molecular diode) with an average rectification ratio of 7 and 16 in best cases. This effect has been explained.

Second, these functionalized monolayers were obtained in only one step by grafting specific molecules, which contain a grafting head and a conjugated moiety (thiophene), separated by an alkyl chain (of 8 and 13 carbons). The structural characterizations show that the conjugated moiety limits the film density, making it inhomogeneous. The electrical characteristics are consequently inhomogeneous and present parasitic effects.

The last structures, monolayers made up with an alkyl chain (17 carbons), a conjugated moiety (4 phenyl derivatives phenyl were used) capped by an other alkyl chain (7 and 18 carbons) were carried out into 3 and 5 chemical steps. The structural characterizations reveal a structure presenting a second alkyl monolayer almost as dense as the first one. The electrical characterizations demonstrate a small peak in the current voltage curves, typical of a resonant tunnel effect diode.

Keywords

- organic monolayer
- molecular electronics
- self-assembly
- surface chemistry
- supramolecular assembly
- surface reactivity
- silanization
- nanostructure