

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

**ProQuest Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600**

UMI[®]



Université d'Ottawa • University of Ottawa



Université d'Ottawa - University of Ottawa

FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES
ET POSTDOCTORALES

FACULTY OF GRADUATE AND
POSTDOCTORAL STUDIES

LAFERRIÈRE, Marie

AUTEUR DE LA THÈSE - AUTHOR OF THESIS

M.Sc. (Chimie)

GRADE - DEGREE

Département de Chimie

FACULTÉ, ÉCOLE, DÉPARTEMENT - FACULTY, SCHOOL, DEPARTMENT

TITRE DE LA THÈSE - TITLE OF THE THESIS

Cinétique de la photodéposition d'alcènes sur le Si(111)

Mario Morin

DIRECTEUR DE LA THÈSE - THESIS SUPERVISOR

EXAMINATEURS DE LA THÈSE - THESIS EXAMINERS

A. St-Amant

H. Teitelbaum

J.-M. De Koninck, Ph.D.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES ÉTUDES
SUPÉRIEURES ET POSTDOCTORALES

SIGNATURE

J.-M. De Koninck
DÉAN OF THE FACULTY OF GRADUATE
AND POSTDOCTORAL STUDIES

**CINÉTIQUE DE LA PHOTODÉPOSITION
D'ALCÈNES SUR LE SI(111)**

MARIE LAFERRIÈRE

Thèse soumise à la
Faculté des études supérieures et postdoctorales
Université d'Ottawa
en vue de l'obtention de la maîtrise ès sciences à
l'Institut de chimie d'Ottawa-Carleton



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-67830-X

Canada

Remerciements

J'aimerais remercier mon superviseur, le Dr Mario Morin pour ses conseils et son soutien constant. Je le remercie de m'avoir fait confiance au cours des premières étapes de ce nouveau projet. Je remercie mes collègues du laboratoire, des amis qui ont rendu agréable chaque journée de travail. Je remercie également ma famille pour son appui. Je remercie le CRSNG pour l'octroi d'une bourse ES A.

Résumé

La surface du Si(111) est hydrogénée en utilisant une variante de la méthode RCA, suivi d'une immersion dans le NH_4F 40%. Cette surface hydrogénée est caractérisée par spectroscopie infrarouge dans un arrangement géométrique de multiples réflexions internes. Le pic de réflectance des Si-H est mince et intense ce qui indique que la surface hydrogénée est homogène et atomiquement plate. En présence de 1-octène et de 1-hexadécène, une monocouche alkyle est formée par exposition à une radiation UV. Ces monocouches alkyles ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge. L'intensité relative des bandes de réflectance des étirements symétriques et asymétriques des méthylènes est comparable aux valeurs publiées pour des chaînes de dimensions comparables. Les mesures d'absorbance dans la polarité s et p permettent de déterminer un angle d'inclinaison pour le 1-hexadécène adsorbé par rapport à la normale qui varie de 18° à 45° . La photodéposition de 1-hexadécène a été suivie par spectroscopie in-situ. Ces spectres présentent des bandes unipolaires et bipolaires. Une étude cinétique des spectres qui présentent des bandes unipolaires est faite pour déterminer un mécanisme d'adsorption. Les résultats suggèrent un processus d'adsorption qui serait compatible avec un processus radicalaire en chaîne.

Table des Matières

Remerciements.....	i
Résumé.....	ii
Table des matières.....	iii

Chapitre 1 Introduction

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre 2 Protocole expérimental et théorie

2.1 Silicium hydrogéné.....	14
2.2 Polissage mécanique.....	17
2.3 Réaction photochimique.....	18
2.4 Spectroscopie par réflexion interne.....	22

Chapitre 3 Arrangement Expérimental

3.1 Cellule.....	43
3.2 Spectroscopie par réflexion interne.....	45

Chapitre 4 Résultats et discussion

4.1 Calcul des spectres de réflectance.....	50
4.2 Hydrogénation du Si(111)	53
4.3 Photodéposition	
4.3.1 Mesures ex-situ	65
4.3.2 Mesures in-situ.....	78

Chapitre 5 Conclusion

Conclusion.....	96
------------------------	-----------

Chapitre 1

Introduction

La modification de la surface du silicium par le greffage de molécules organiques permet de changer les propriétés de ce semi-conducteur. L'industrie des appareils microélectroniques à base de silicium est dominée par la chimie du Si(100).¹ L'étude de la surface (111) donne des résultats moins ambigus que sur le Si(100) puisque la surface possède une structure cristalline plus simple et des propriétés de la surface plus prononcées.¹ Ceci va contribuer à faire du Si(111) une surface plus attrayante pour l'industrie des semi-conducteurs.¹ L'introduction de fonctionnalités sur la surface du silicium mène à la fabrication de biosenseurs, d'électrodes ou à la passivation de la surface.^{2,3}

Le développement des conducteurs organiques est lié au contrôle de la chimie de la surface. La simplicité de la structure et des propriétés chimiques de la surface hydrogénée en fait un substrat idéal comme réactif de départ pour le greffage de molécules à la surface du silicium.¹ La surface du Si(111) après l'hydrogénation est atomiquement plate et homogène.^{1,4-6} La figure 1.1 représente la surface Si(111). La distance entre les atomes de silicium hydrogéné qui sont les sites réactifs est de 3.84 Å, ce qui donne un recouvrement de 7.84×10^{14} molécules/cm² avec une structure 1x1.⁵ Une monocouche alkyle aura une structure 2x1⁵ car le diamètre d'une chaîne alkyle est de 5 Å.⁷ Il est impossible d'avoir une structure 1x1 car la distance entre les atomes de Si est seulement 3.84 Å. La surface du Si(111) est bien caractérisée. En obtenant une surface atomiquement plate et sans défauts, il devient plus aisé de déterminer les

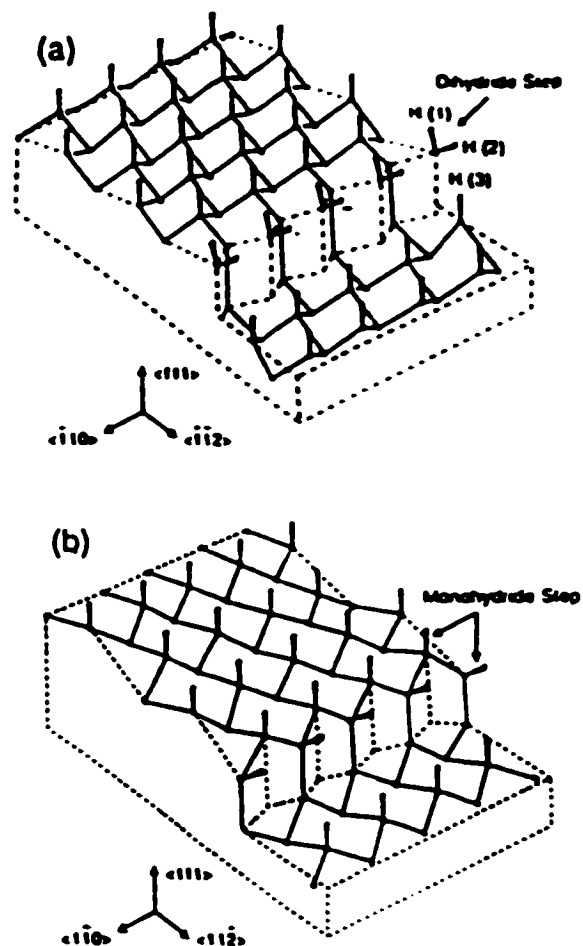
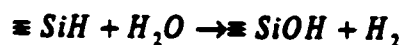


Figure 1.1: Surface du Si(111) hydrogénée.

Ref: Morin, M.; Kuhnke, K.; Jakob, P.; Chabal, Y. J.; Levinos, N. J.; Harris, A. L.; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1993, 64/65, 11-21.

mécanismes d'adsorption⁸ puisqu'il n'y a qu'un seul site réactif. La présence d'une surface hydrogénée peut être observée en spectroscopie infrarouge par la présence d'un pic de réflectance à 2083 cm⁻¹ qui correspond au lien silicium-hydrogène d'un monohydrure.⁹⁻¹³ Le lien Si-H est un lien covalent et assez fort de 80Kcal/mol.² Ceci limite la mobilité des hydrogènes sur la surface. Des bandes à 2071 et 2087 cm⁻¹ sont rapportées par Ito *et al.*¹⁰ et sont assignées aux étirements symétriques et antisymétriques des monohydrures qui sont couplés sur les marches. Des pics à 2100 et 2113 cm⁻¹ sont assignés aux étirements symétriques et antisymétriques des dihydrures.¹⁰ Un pic observable à 2134 cm⁻¹ pourrait être assigné aux étirements symétriques et antisymétriques de trihydrures et aux étirements dihydrures confinés de dihydrures qui seraient soumis à de fortes interactions stériques avec des monohydrures situés sur une terrasse.¹⁰ Chazalviel *et al.* rapportent des pics d'absorption à 2080, 2110 et 2140 cm⁻¹ et les assignent respectivement à SiH, SiH₂ et SiH₃.¹⁴ La surface hydrogénée ne possède pas une bonne stabilité chimique.⁴ Elle est oxydable,⁴ mais est relativement stable lors d'exposition à l'air.¹⁵ La surface s'oxyde au contact de l'air humide par la réaction suivante.¹⁶

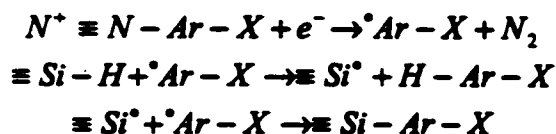


La stabilité dans l'air de la surface hydrogénée est estimée à une heure par Chazalviel *et al.*¹⁴ Il peut être utile de faire des modifications de la surface hydrogénée pour lui conférer une plus grande résistance à l'oxydation.¹⁶ Le silicium poreux est luminescent à température ambiante mais a sa surface recouverte de liens Si-H.¹⁶ Pour conserver ses propriétés de luminescence il faut limiter l'oxydation de la surface.¹⁶ Une modification de la surface pourrait donc être utile pour passiver la surface. La surface alkylée est plus

stable que la surface hydrogénée et peut être entreposée pendant plusieurs semaines sans changements mesurables.^{12,17}

Dans le but d'obtenir des monocouches qui donnent de bons taux de recouvrements et qui ont une bonne stabilité, plusieurs méthodes de formation de ces monocouches ont été développées. La stabilité de la monocouche alkyle est un facteur important pour l'utilisation des surfaces modifiées. L'oxydation relativement facile de la surface du silicium hydrogéné est une contrainte majeure lors de la formation de monocouche alkyle à la surface du silicium. Selon la surface de départ, hydrogénée ou hydroxylée et des réactifs, on obtiendra des monocouches qui ont différentes propriétés. On peut produire des monocouches organiques à la surface du silicium par des réactions thermiques,^{2,18,19} avec des initiateurs de radicaux,^{12,17} avec des grignards ou alkyllithiens,^{4,12,20} par incubation,^{19,21} par méthode électrochimique^{5,16,22} et par photochimie^{3,12,23-27}. La réaction par incubation de n-alkyltrichlorosilanes, n=14-15 et de N-phtalimidoheptadecyl-trichlorosilane avec la surface hydroxylée produira une monocouche faite de liens $\equiv\text{Si-O-Si-C}\equiv$.²¹ Cette dernière molécule ne forme pas des films qui sont compacts et bien orientés.²¹ On peut obtenir une surface terminée par une monocouche organique avec un lien Si-N à partir de la surface hydrogénée Si(100). La surface du Si(100) est d'abord placée dans un environnement UHV avec des vapeurs de chlore à haute température pour obtenir la surface terminée par le lien Si-Cl qui est ensuite exposée à des molécules d'amines sous UHV à haute température.¹⁹ La monocouche produite est thermiquement stable jusqu'à 600K.¹⁹ Il est également possible de réagir la surface du Si(111) hydrogénée avec des alcools ou des aldéhydes avec une

réaction thermique de façon à obtenir un lien Si-O-C.¹⁸ Cette réaction thermique d'addition d'un aldéhyde est similaire à la réaction hydrosylation d'un aldéhyde en solution.¹⁸ Les surface qui sont modifiées avec les aldéhydes sont plus stables que celles modifiées avec les alcools.¹⁸ On propose que le mécanisme d'addition des alcools soit plus lent donc plus susceptible à l'oxydation de la surface par des traces d'eau.¹⁸ La réaction thermique des alcènes avec la surface hydrogénée formera une monocouche alkyle à la surface du silicium.^{2,17} Chidsey *et al.* a préparé des monocouches à partir d'alcènes ou d'alcynes et de la surface hydrogénée en utilisant les diacyl peroxydes comme initiateurs de radicaux.¹⁷ Wayner *et al.* ont utilisés le EtAlCl₂ comme initiateur de radicaux pour obtenir des monocouches de décène sur le Si(111).¹² Les monocouches obtenues sont de meilleure qualité avec ces catalyseurs que celles obtenues par réaction thermique.¹⁷ On peut greffer des molécules à la surface du silicium par voie électrochimique à partir de la surface hydrogénée.^{5,16} La formation d'une monocouche aryle à partir de Ar-X où X est NO₂ ou Br procède selon :⁵



La méthylation de la surface peut se faire par un traitement anodique de la surface hydrogénée dans une solution d'iodure de méthyl-magnésium dans le diéthyl-ether.¹⁶ Mais il est également possible d'utiliser les grignards ou organolithiens dans des réactions thermiques avec la surface halogénée de façon à former un lien Si-C.¹⁸ La surface halogénée est produite à partir de la surface hydrogénée. L'utilisation de grignards ou d'organolithiens a le désavantage de laisser des traces de magnésium ou de lithium à la surface du semi-conducteur.² Il est également possible d'utiliser une réaction

photochimique pour induire la formation d'une monocouche alkyle à la surface du silicium à partir des alcènes, alcynes ou aldéhydes. La méthode photochimique nécessite que les produits organiques utilisés soient absents d'eau, d'oxygène et de peroxydes car ceux-ci contribuent à l'oxydation de la surface durant l'irradiation.³ Les contaminations nuisent à la formation d'une monocouche complète.

Le taux de recouvrement de la surface alkylée par photodéposition est difficile à quantifier à partir de l'intensité absolue des pics IR.¹⁶ Le recouvrement peut être estimé à partir des mesures de X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)^{5,12,17-19,21,24-26} et d'ellipsométrie.^{17,24,27} Les monocouches alkyles qui sont formées à la surface du silicium peuvent être caractérisées avec diverses techniques telle la spectroscopie IR,^{4,12,17-19,21,24,25}. Les différences dans l'hydrophobicité,^{2,17,21} permettent de déterminer la qualité de la monocouche. La technique X-Ray reflectivity¹⁷ a été utilisée pour mesurer l'épaisseur et la densité des films produits. Atomic force microscopy AFM^{3,12,18,26} permet de donner des mesures qualitatives du degré de réactivité de la surface.

À partir de ces mesures ex-situ, des modèles sont proposés pour la formation d'une monocouche à partir d'une réaction photochimique. La figure 1.2 décrit le modèle d'adsorption radicalaire avec une réaction en chaîne. En premier lieu, le lien Si-H serait brisé par la radiation UV pour qu'ensuite le radical formé à la surface réagisse avec une molécule d'alcène en solution.^{12,24} On obtient alors une molécule adsorbée avec un centre radicalaire sur le deuxième carbone après le silicium.^{12,24} Ce radical ferait ensuite l'abstraction d'un hydrogène relié à un atome de silicium voisin en passant par un

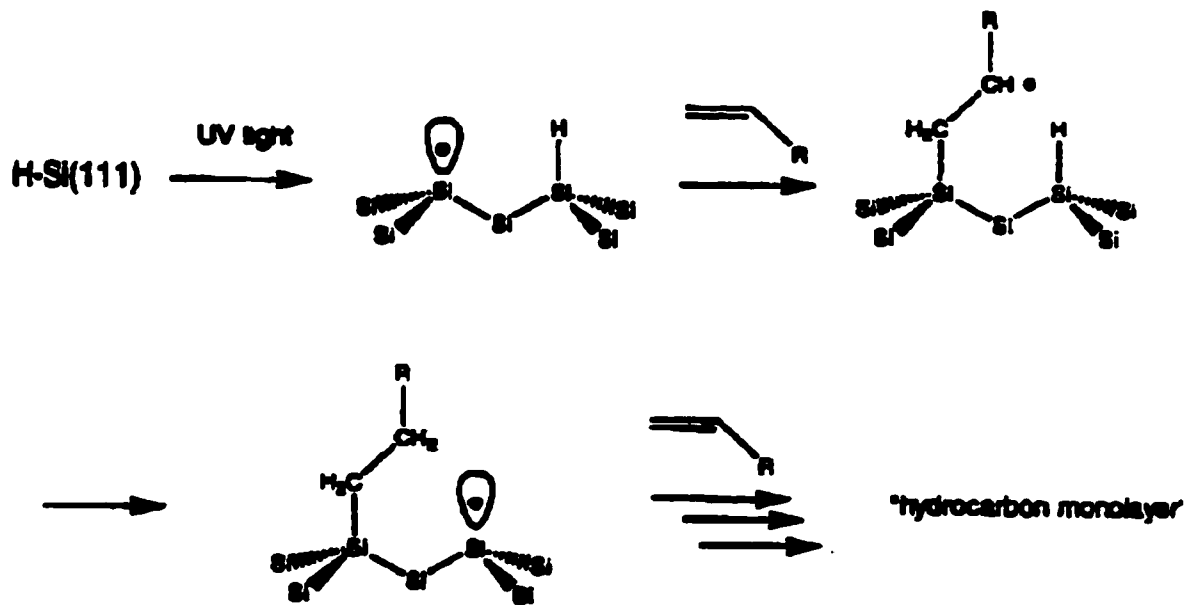


Figure 1.2: Mécanisme d'adsorption radicalaire en chaîne.
 Ref: Cicero, R. L.; Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D.; *Langmuir*,
 2000, 16, 5693.

intermédiaire cyclique de façon à régénérer un radical de surface.^{12,24} Le second modèle proposé serait une adsorption aléatoire des molécules d'alcènes sur la surface du silicium.

Chidsey *et al.* proposent le mécanisme radicalaire et le justifie en démontrant que le bris du lien Si-H par la radiation UV est le plus plausible. Chidsey *et al.* ont démontrés que la réaction de la surface hydrogénée dans l'air cause l'oxydation de la surface pour les longueurs d'ondes de 350 nm ou moins à l'aide de XPS, l'ellipsométrie et FTIR.²⁴ Les plus grandes longueurs d'ondes n'induisent pas d'oxydation.²⁴ Une longueur d'onde de 350 nm correspond à une énergie de 80Kcal/mol soit l'énergie du lien Si-H.²⁴ On peut alors conclure que la radiation UV avec des longueurs d'ondes de 350 nm ou moins induira le bris du lien Si-H.²⁴ Expérimentalement, il note que si le lien double des alcènes était brisé à la place du lien Si-H, il y aurait polymérisation des alcènes après une exposition prolongée à la lumière UV, ce qu'il n'observe pas.²⁴ Des mesures prises de l'épaisseur de la monocouche avec le styrène montrent qu'il n'y a pas formation de couches multiples (bilayer) même avec le styrène qui se polymérise facilement.²⁴ Il en conclut que l'abstraction de l'hydrogène de surface est plus rapide que la réaction de polymérisation.

On voit que l'on obtient par des réactions photochimiques des monocouches qui sont stables et qui ont un bon recouvrement lorsque les conditions de réactions sont contrôllées. Les mécanismes qui sont suggérés pour les réactions photochimiques sont basés sur des résultats ex-situ. Il y a beaucoup d'activité de recherche sur les monocouches alkyles à la surface du silicium mais peu de mesures in-situ. On ne

retrouve pas d'étude de la cinétique d'absorption. Notre but est d'étudier le mécanisme d'adsorption des molécules organiques sur la surface du Si(111) induit par la réaction photochimique à l'aide de mesures in-situ.

Les différentes méthodes qui sont utilisées pour suivre des réactions in-situ sur le silicium sont la spectroscopie infrarouge,^{10,11,28} l'électrochimie,¹¹ et la spectroscopie de génération harmonique de deuxième ordre (SHG).²⁰ La technique retenue pour l'étude in-situ de la déposition d'une monocouche d'alcènes par photochimie est la spectroscopie infrarouge par transformé de Fourier dans un arrangement géométrique de multiples réflexions internes. Un avantage de la spectroscopie par réflexion multiples est que le faisceau infrarouge n'a pas à traverser la couche d'alcènes en solution pour rejoindre l'interface, on diminue ainsi l'absorption par le solvant.²⁸ Il demeure quand même que le faisceau infrarouge sonde quelques fractions de micromètres dans la solution au-dessus de l'interface.²⁸ L'intensité est augmentée par rapport à la réflexion externe puisqu'on obtient plus d'une réflexion.²⁸ De plus la spectroscopie IR par réflexion interne permet de sonder les dipôles qui sont dans toutes les directions du champ électrique par l'utilisation de la polarité s et p de la lumière infrarouge.²⁸ Ceci est utile pour déterminer l'orientation des molécules qui forment une monocouche à la surface du silicium. Une limite de la spectroscopie infrarouge avec le silicium est que l'on ne peut pas sonder la région des Si-C. La région en bas de 1500cm^{-1} est inaccessible due à l'absorption de multiphonons du silicium.^{29,30} Le lien Si-C n'étant pas observable, l'apparition de pics d'absorption, dans la région des étirements C-H, est la seule indication de la formation d'une monocouche alkyle. Des tests de robustesse démontrent que les variations dans

l'intensité des bandes de réflectance des étirements CH_2 sont le fait d'un lien covalent entre le silicium et le carbone et non de physisorption.^{12,17,18}

La formation d'une monocouche de 1-octène et de 1-hexadécène sur la surface du Si(111) induite par la radiation UV est étudiée. Le substrat de départ, la surface hydrogénée de même que la surface alkylée sont caractérisés par des mesures infrarouges ex-situ. Les mesures infrarouges in-situ seront utiles afin de déterminer un mécanisme d'adsorption pour le 1-hexadécène.

Références

- (1) Pietsch, G. J., *Applied Physics A*, 1995, 60, 347-363.
- (2) Sieval, A. B.; Vleeming, V.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R.; *Langmuir*; 1999, 15, 8288-8291.
- (3) Wojtyk, J. T.; Tomietto, M.; Boukherroub, R.; Wayner, D.D. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2001, 123, 1535-1536.
- (4) Fidelis, A.; Ozanam, F.; Chazalviel, J.-N.; *Surface Science*, 2000, 444, L7-L10.
- (5) Henry de Villeneuve, C.; Pinson J.; Bernard, M. C.; Allongue, P.; *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 2415-2420.
- (6) Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Morin, S.; Boukherroub, R.; Wayner, D. D. M.; *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 4591-4598.
- (7) Byloos, M.; *M.Sc. Thesis*, 2000, University of Ottawa.
- (8) Zhang, X., Chabal, Y.J., Christman, S.B., Chaban, E.E., Garfunkel, E.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, 19(4), 1725-1729.
- (9) Higashi, G. S.; Chabal, Y. J.; Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 56, 7, 656-658.
- (10) Nakamura, M.; Song, M.; Ito, M.; *Electrochimica Acta*, 1995, 41, 5, 681-686.
- (11) Rappich, J.; Lewerenz, H. J.; *Electrochimica Acta*, 1996, 41, 5, 675-680.
- (12) Boukherroub, R.; Morin, S.; Bensebaa, F.; Wayner, D.D.M.; *Langmuir*, 1999, 15, 3831-3835.
- (13) Pietsch, G. J.; Chabal, Y. J.; Higashi, G. S.; *J. Appl. Phys.*, 1995, 78, 3, 1650-1658.

- (14) Chazalviel, J.-N.; Belaïdi, S.,M.; Maroun, F.; Ern , B.H.; Ozanam F.; *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 3205-3211.
- (15) Wade, Christopher P.; Chidsey, E. D.; *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 71,12, 1679-1681.
- (16) Ozanam, F., Viellard, C., Warntjes, M., Dubois, T., Pauly, M., Chazalviel, J-N.; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1998, 76, 1020-1026.
- (17) Linford, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 3145-3155.
- (18) Boukherroub, R.; Morin, S.; Sharpe, P.; Wayner, D.D.M.; *Langmuir*, 2000, 16, 7429-7434.
- (19) Bergeson, W. F.; Mulder, J. A.; Hsung, R. P.; Zhu, X.-Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 454-455.
- (20) Mitchell, S. A.; Boukherroub, R.; Anderson, S.; *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 7668-7676.
- (21) Effenberger, F.; Heid, S.; *Langmuir*, 1996, 12, 2118-2120.
- (22) Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Pinson, J. Ozanam, F.; Chazalviel, J. N.; Wallart, X.; *Electrochimica Acta*, 1998, 43, 19-20, 2791-2798.
- (23) Terry, J.; Linford, M. R.; Wigren, C.; Cao, R.; Pianetta, P.; Chidsey, C. E. D.; *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 8, 1056-1058.
- (24) Cicero, R. L., Linford, M. R., Chidsey, C.E.D., *Langmuir*, 2000, 16, 5688-5695.
- (25) Effenberger, F.; Götz, G.; Bidlingmaier, B.; Wezstein, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 18, 2462-2464.
- (26) Boukherroub ,R.; Wayner, D. D. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 11513-11515.

- (27) Barrelet, C. J.; Robinson, D. B.; Cheng, J.; Hunt, T. P.; Quate, C. F.; Chidsey, C. E. D.; *Langmuir*, **2001**, *17*, 3460-3465.
- (28) Ozanam, F.; Djebri, A.; Chazalviel, J.-N.; *Electrochimica Acta*, **1996**, *41*, *5*, 687-692.
- (29) Dumas, P.; Weldon, M.K.; Chabal, Y. J.; Williams, G. P.; *Surface Review and Letters*, **1999**, *6*, *2*, 225-255.
- (30) Chazalviel, J.-N.; Ern , B. H.; Maroun, F.; Ozanam, F.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, *502*, 180-190.

Chapitre 2

Protocole expérimental et théorie

Ce chapitre est divisé en 4 sections. La première décrit la procédure expérimentale pour obtenir une surface Si(111) hydrogénée. La deuxième explique la méthode employée pour polir la surface des plaques de silicium. La troisième donne les détails expérimentaux de la photodéposition. La dernière section donne la théorie relative à la spectroscopie infrarouge. Les équations nécessaires au calcul des angles d'inclinaison des chaînes moléculaires adsorbées sont données.

2.1 Silicium Hydrogéné

2.1.1 Semi-conducteur Si(111)

Les plaques de silicium proviennent de Harrick. Les surfaces sont orientées selon la direction $\langle 111 \rangle$ i.e. Si(111). Deux différentes dimensions de plaques ont été utilisées. Les deux premières plaques utilisées étaient de forme parallélépipède et de dimension $1 \times 5 \times 25 \text{ cm}^3$. Elles comportent 2 biseaux sur leurs extrémités les plus étroites. Les biseaux sont à 45° avec la surface de la plaque. Les dimensions des biseaux étant plus petites que la dimension du faisceau infrarouge (6mm dia.), des plaques plus grandes ont aussi été utilisées dans le but d'augmenter l'intensité du signal. Ces deux dernières plaques de Si(111) sont de formes trapézoïdes et de dimension $3 \times 10 \times 25 \text{ cm}^3$. Les biseaux sur les extrémités les plus étroites sont également à 45° avec la surface de la plaque. Ceci permet, une fois le faisceau centré sur les biseaux, d'avoir moins de pertes à

l'entrée du faisceau dans le semi-conducteur car une plus grande superficie du faisceau infrarouge atteint la surface des biseaux, 90% par rapport à 25%. Pour les différencier, les deux premières plaques de Si(111) sont nommées A et B, les deux dernières C et D.

2.1.2 Préparation de la surface de silicium hydrogénée

Toute la verrerie, le thermomètre, les pinces en Teflon[®] ainsi que le contenant en Kel-F[®] utilisé pour l'hydrogénation de la surface sont nettoyés dans de l'acide sulfurique chaud pour une période d'environ 30 minutes, puis rincés avec de l'eau déionisée. L'acide sulfurique provient de EM Science ou Seastar, l'acide perchlorique de Seastar et le peroxyde d'hydrogène 30% provient de Merck ou de EM Science. La solution de NH₄F 40% provient de Ashland Chemicals.

Plusieurs versions modifiées de la méthode RCA¹ qui est une méthode industrielle de formation d'oxydes à la surface des semi-conducteurs ont été utilisés pour produire la surface du Si(111) oxydée. La surface Si(111) oxydée est préparée en immergeant une plaque de silicium dans une solution 4:1 H₂SO₄: H₂O₂ à 100°C pour 10 minutes, suivi de 10 min dans une solution 4:1:1 H₂O: H₂O₂: HClO₄ à 75°C et d'un dernier 10 min dans une solution 4:1 H₂SO₄:H₂O₂ à 100°C.² Les plaques de silicium sont rincées avec de l'eau déionisée (Milli-Q) après chaque étape.

La version subséquente pour préparer une surface oxydée consistait à immerger la plaque dans une solution 3:1 H₂SO₄: H₂O₂ à 90°C pour 30 minutes.³ Cette dernière

méthode a été utilisée en variant la durée. Des périodes de 20⁴ et 15 minutes ont été successivement testées. La proportion de peroxyde a également été variée, les plaques de silicium ont été oxydées dans une solution 1:1 H₂SO₄: H₂O₂ à 90°C pour 10 minutes.⁵ La plaque de silicium est maintenue en position verticale pour favoriser l'échappement des gaz produits pendant la réaction et pour permettre un meilleur contact avec la solution.

La surface hydrogénée est préparée en immergeant la plaque oxydée dans une solution de NH₄F 40%, déoxygénée avec de l'Argon (99.999%), pour une période d'environ 1 heure. Un contenant en Kel-F[®] muni d'une entrée et d'une sortie de gaz est utilisé pour maintenir la plaque en position verticale dans le NH₄F. La plaque n'est pas rincée avec de l'eau après cette dernière étape.² La durée de l'incubation de la plaque de silicium dans le NH₄F 40% a été réduite successivement à 30 minutes et ensuite à 15 minutes.

Le tableau suivant montre les différentes combinaisons de méthodes d'oxydation et d'hydrogénation de la surface qui ont été utilisées. La méthode A a surtout été utilisée avec les semi-conducteurs A et B et les méthodes B et C avec les semi-conducteurs C et D.

	Oxydation	Hydrogénation
Méthode A	1^{er} étape 4:1 H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ 30% 100°C, 10 minutes 2^e étape 4:1:1 H ₂ O: H ₂ O ₂ 30% : HClO ₄ 75°C, 10 minutes 3^e étape 4:1 H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ 30% 100°C, 10 minutes	NH ₄ F 40% 1 heure
Méthode B	3:1 H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ 30% 90-100°C, 20 ou 30 minutes	NH ₄ F 40% 15minutes
Méthode C	1 :1 H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ 30% 90-100°C, 10minutes	NH ₄ F 40% 30minutes

La plaque de silicium terminé par des hydrogènes a ensuite été transférée rapidement au spectromètre FTIR pour éviter la contamination par l'humidité de l'air ambiant.

2.2 Polissage mécanique

Lorsque le polissage chimique ne permet plus d'obtenir une surface hydrogénée observable par spectroscopie infrarouge même après plusieurs essais, à cause d'un décapage trop important, le polissage mécanique s'avère une excellente méthode pour régénérer la surface Si(111). Une poudre de diamant 0.1 micron à base d'eau de Buehler Metadi est utilisée. Elle est diluée avec de l'eau déionisée.

Deux supports ont été construits pour permettre de polir les biseaux et les deux plus grandes faces de la plaque de silicium de forme trapézoïde. Ils ont été construits de façon à ce que les surfaces à polir soient à plat sur la table de travail. Un bloc d'acier a été taillé avec une face à 45 degrés avec la surface. Une rainure de la largeur et de l'épaisseur de la plaque de silicium a été faite dans cette face permettant d'insérer la plaque et de mettre les biseaux en contact avec le plan de travail. Le deuxième support servant à polir les grandes surfaces de la plaque de Si(111) a été construit en creusant dans un bloc d'acier inoxydable une encavure de la dimension de la plaque de Si.

Le polissage mécanique s'effectue manuellement pour une période d'environ 20 minutes par surface ou jusqu'à ce que la surface à polir de la plaque de Si(111) devienne hydrophilique.

2.3 Réaction photochimique

Dans cette section, les produits utilisés pour la réaction photochimique ainsi que les étapes pour les purifier sont présentés. Les caractéristiques de la lampe UV qui sert à induire la réaction sont exposées. Le procédé expérimental de l'alkylation de la surface est détaillé.

2.3.1 Produits utilisés

Le 1-hexadécène, 1-octène, pentane et trichloroéthane proviennent de Aldrich. Les alcènes qui seront déposés sur la surface du semi-conducteur doivent être absents le plus possible d'eau et d'oxygène. Le 1-hexadécène possède une pureté de 92%, celle du 1-octène est de 98%. Le 1-hexadécène a été distillé sous vide dans le but d'éliminer les impuretés présentes. Une colonne de Vigreux de 20 cm reliée à un réfrigérant de 4 cm et à un ballon collecteur de fractions a été connectée à une pompe à vide. Le point d'ébullition du 1-hexadécène est de 274°. Les impuretés qui sont composées surtout d'alcènes branchés, 2-ethyl-1-tetradécène, 2-butyl-1-dodécène et 2-hexyl-1-décène et de n-hexadécane possèdent des points d'ébullition qui sont proches de celui du 1-hexadécène. La distillation n'a pas permis de séparer le 1-hexadécène de façon satisfaisante. L'étude des fractions à l'aide de la spectrométrie de masse n'a pas démontré que la séparation avait eut lieu. Cependant toute l'eau présente dans le solvant est éliminée lors de la distillation.

La distillation du 1-octène s'est fait avec le même système mais à la pression ambiante. Le point d'ébullition du 1-octène est de 122-123°. L'étude des fractions par spectrométrie de masse ne permet pas de conclure à la séparation du 1-octène et des impuretés présentes. Cependant l'eau présente dans le solvant est également éliminée avec la distillation.

2.3.2 Lampe au mercure

La lampe au mercure, modèle 6035 Hg(Ar), provient de ORIEL Instruments. Le spectre d'émission de cette lampe montre plusieurs pics de différentes intensités. Le pic le plus important se situe à environ 515 nm, suivi du pic à 253.7 nm.⁶ Entre ces deux pics on observe des pics d'intensité moindre à environ 315, 365, 400 et 440 nm.⁶ Un filtre, modèle 6042 Long Wave Conversion Filter, atténue l'émission à 253.7 nm et produit de la fluorescence dans la région 300-400 nm.⁶

Un spectre UV a été enregistré avec le spectromètre Varian Cary 1E UV. Le spectre du 1-octène montre que cet alcène absorbe en bas de 250nm.

2.3.3 Photodéposition d'alcènes: méthode expérimentale.

La surface alkylée est produite à partir de la surface terminée par des hydrogènes. La photodéposition des alcènes est obtenue en irradiant avec une lampe au mercure la surface hydrogénée du semi-conducteur qui est recouverte d'une couche d'alcène. La surface alkylée qui en résulte est analysée par spectroscopie infrarouge. On utilise le spectromètre Nicolet Magna-IR Series II.

La cellule en verre qui sert à dégazer l'alcène, est nettoyée dans un mélange de KOH et d'éthanol, puis chauffée dans de l'acide sulfurique chaud pour une période de 30

minutes. La cellule est ensuite rincée avec de l'eau déionisée. La dernière étape consiste à chauffer la cellule propre pour éliminer les traces d'eau. Les alcènes sont dégazés avec de l'azote dans la cellule en verre pour éliminer l'oxygène pendant une période d'au moins 15 minutes. Ils sont ensuite transférés dans la cellule en Kel-F[®] pour les mesures in-situ. Une faible pression positive d'azote a été maintenue sur la surface pour la majorité des expériences.

La lampe servant à irradier la surface du semi-conducteur est allumée au moins 30 minutes avant d'être utilisée pour lui permettre d'atteindre une efficacité et stabilité maximale. La surface recouverte d'alcènes a été irradiée pour différentes périodes de temps variant de 45 minutes à quelques heures. Les mesures in-situ sont enregistrées durant l'exposition de la surface avec la lampe UV à la température de la pièce. Une fois l'alkylation complétée, la plaque de silicium est retirée de la cellule pour être nettoyée et séchée. La cellule est également vidée et rincée avec de l'acétone pour enlever les traces d'alcènes. La plaque de silicium est successivement rincée avec du pentane, de l'eau déionisée et du trichloroéthane. Ces étapes ont pour but d'enlever les alcènes qui pourraient être physisorbés sur la surface. Après un dernier rinçage avec de l'eau déionisée, la plaque de silicium est replacée dans la cellule et les spectres infrarouges ex-situ de la surface alkylée sont enregistrés.

2.4 Spectroscopie par réflexion interne

Dans cette section, l'instrumentation et la théorie relative à l'analyse vibrationnelle de la monocouche alkyle déposée sur la surface du silicium est présentée.

2.4.1 Spectromètre FTIR

La radiation infrarouge est produite en passant un courant dans une céramique.⁷ Le trajet optique à travers l'interféromètre est décrit dans la figure 2.1. La radiation infrarouge frappe un séparateur de faisceau en KBr qui transmet environ la moitié de la radiation et en réfléchit l'autre moitié. La portion réfléchie frappe un miroir fixe (AF) et revient vers le séparateur de faisceau (FA) où encore une fois le faisceau est transmis à 50% (AE) vers l'échantillon et réfléchi à 50% vers la source (AS). Cette portion du faisceau suit un trajet optique de longueur fixe avant de rejoindre l'échantillon. L'autre portion du faisceau infrarouge initial est transmise à travers le séparateur de faisceau et rejoint un miroir mobile (AM) qui réfléchit le faisceau incident vers le séparateur de faisceau (MA). 50% de ce faisceau est réfléchi vers la source (AS) et l'autre 50% est transmis vers l'échantillon (AE). Cette portion du faisceau suit un trajet optique de longueur variable avant de rejoindre l'échantillon. La différence entre les deux trajets correspond à $2(AM - AF)$.

Lorsque la différence de trajet optique des deux faisceaux qui se rejoignent correspond à un multiple entier de la longueur d'onde, il y a interférence constructive.⁷ Si

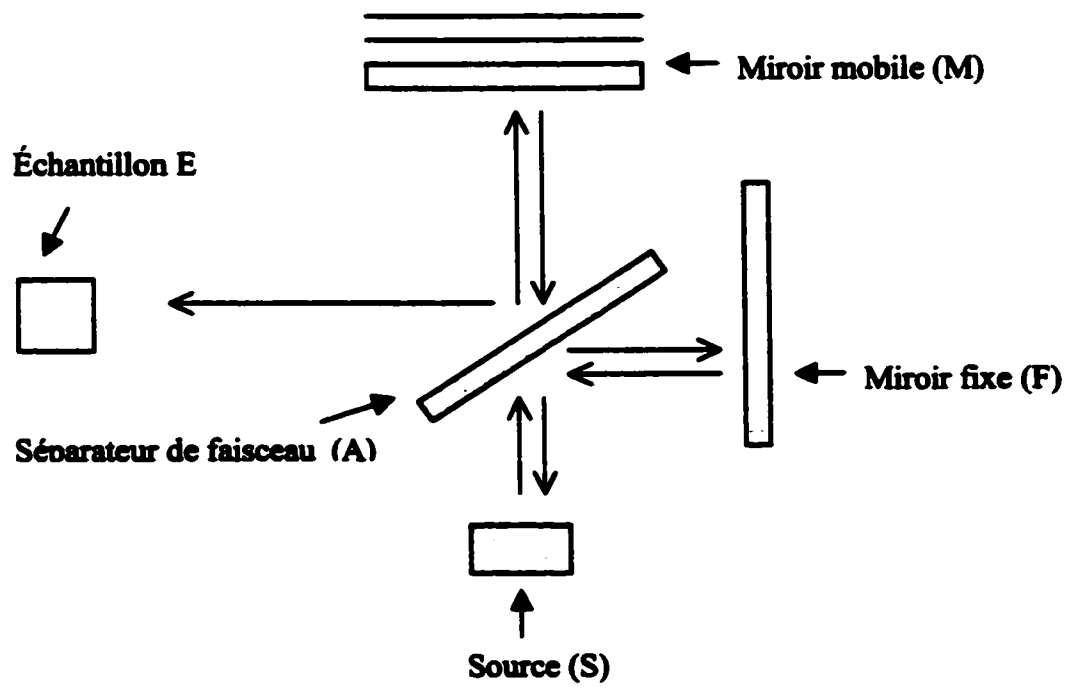


Figure 2.1 : Trajet optique du faisceau infrarouge dans le spectromètre

la différence des trajets est un multiple entier impair de la demie de la longueur d'onde il y a interférence destructive. On obtient une série oscillante de l'intensité de la lumière faite d'interférences destructives et constructives en fonction des différences de trajet des faisceaux ($\delta(\text{cm})$) qui sont dues au déplacement du miroir mobile.⁸ Ceci est un interférogramme. La spectroscopie par transformé de Fourier permet une acquisition rapide des spectres infrarouge car toutes les longueurs d'ondes irradient simultanément l'échantillon. Il n'est pas nécessaire de faire un balayage de toutes les longueurs d'ondes.

Une série de Fourier permet de représenter une fonction y par une somme de termes en sinus et en cosinus.⁸

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} [a_n \sin(n\omega x) + b_n \cos(n\omega x)] \quad (2.1)$$

où ω est $2\pi/\lambda$, λ est l'intervalle de longueurs d'onde analysées et x est la longueur d'onde.

Le spectre obtenu est la transformée de Fourier de l'interférogramme.⁸ L'analyse de Fourier de l'interférogramme redonne un spectre en fonction du nombre d'ondes (cm^{-1}) qui le compose. L'intensité de l'interférogramme diminue pour les longueurs d'ondes qui sont absorbées par l'échantillon.⁸ Cette diminution donne lieu à des variations périodiques dans l'interférogramme. La transformée de Fourier donne alors un pic à un nombre d'onde correspondant au mode vibrationnel. La figure 2.2 donne un exemple d'un interférogramme et du spectre infrarouge résultant.

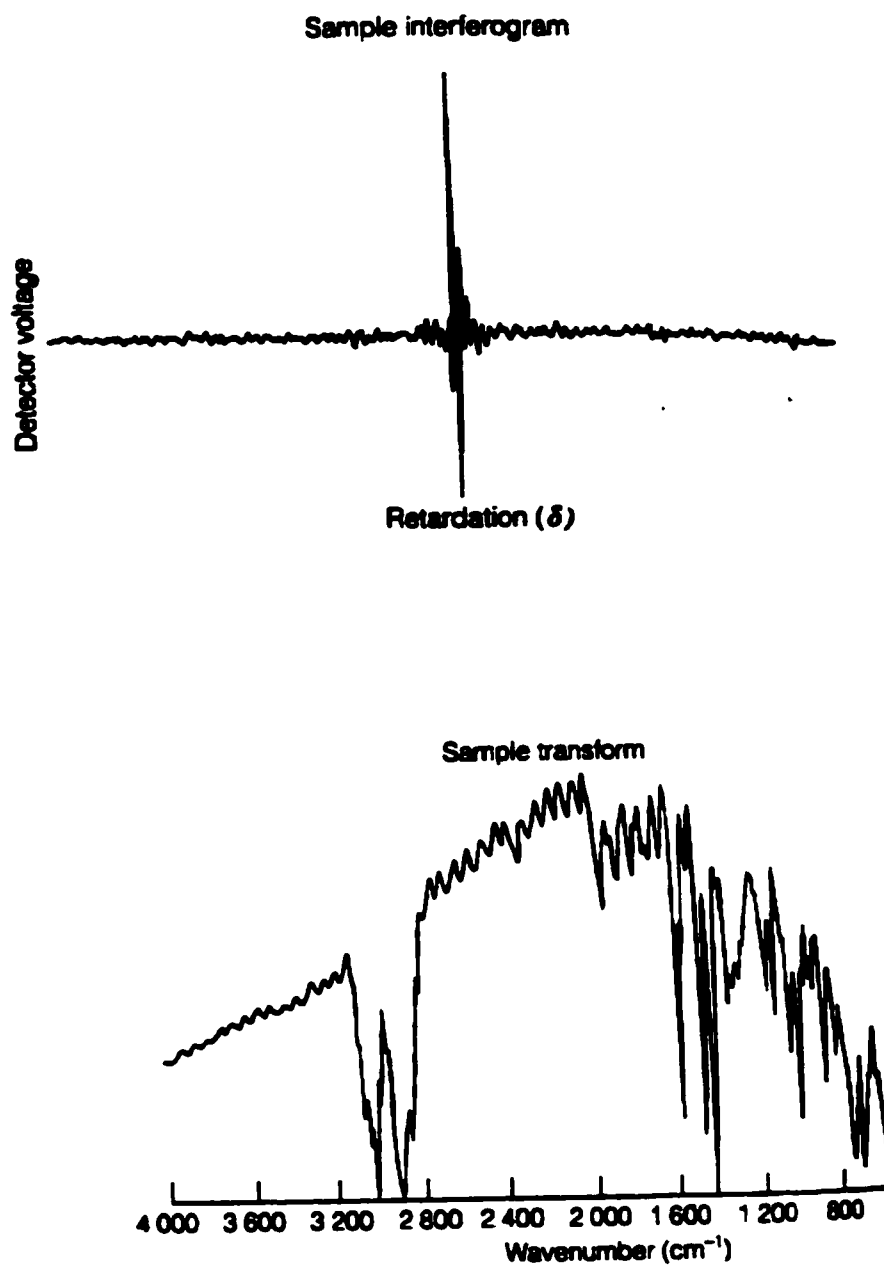


Figure 2.2: Interférogramme et spectre obtenu par la transformé de Fourier.

Ref: Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company, New York, 1995.

La résolution, qui permet de distinguer entre 2 pics rapprochés, est égale à $1/\Delta$ cm^{-1} où Δ est la différence maximale en cm entre les deux trajets optiques (i.e. le δ maximal) du faisceau infrarouge dans l'interféromètre.⁸

2.4.2 Polarisation

La polarisation de la lumière peut être utilisée pour obtenir de l'information sur l'orientation des moments dipolaires de modes vibrationnels. La radiation infrarouge possède une composante électrique et une composante magnétique qui sont perpendiculaires. La lumière est dite p-polarisée lorsque le champ électrique oscille dans le plan d'incidence de la radiation sur une surface i.e. le plan formé par le faisceau incident et la normale à la surface. Le faisceau est dit s-polarisé lorsque le champ électrique oscille dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau infrarouge.

2.5.3 Moment de transition

Puisque les atomes qui constituent les molécules possèdent des électronégativités différentes, il se produit une asymétrie dans la répartition des électrons autour de chaque atome. Cette asymétrie entraîne la formation d'un dipôle. Il existe une règle de sélection en spectroscopie infrarouge telle que seules les molécules pour qui une transition vibrationnelle entraîne la formation d'un moment de transition sont actives. Pour les molécules diatomiques, seules celles qui possèdent un dipôle permanent sont actives en

infrarouge. Un dipôle est défini comme $\mu = q \cdot r$. Pour les autres, il peut se produire un dipôle induit par les vibrations de la molécule. C'est un dipôle oscillant. La valeur de ce dipôle $\mu(r)$ varie selon la distance r qui sépare les charges.⁹ Cette fonction peut être exprimée par une série de Taylor autour de r_e la distance d'équilibre.⁹

$$\mu = \mu_e + \left. \frac{d\mu}{dr} \right|_{r_e} (r - r_e) + \frac{d^2\mu}{2dr^2} \Big|_{r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (2.2)$$

L'intensité d'une transition vibrationnelle est reliée à l'intégrale du moment de transition.⁹

$$M_{v'v''} = \int \psi_{v'b}^* \mu(r) \psi_{v'a} dr \quad (2.3)$$

où $M_{v'v''}$ est le moment de transition pour une transition de v'' à v' , $\psi_{v'b}^*$ est la fonction d'onde de l'état supérieur de la transition, $\psi_{v'a}$ est la fonction d'onde de l'état de départ et $\mu(r)$ est l'opérateur du moment de transition. L'intensité d'une transition en infrarouge est proportionnelle⁹ à $|M_{v'v''}|^2$

2.4.4 Réflexion interne

Lorsqu'un substrat est transparent dans l'infrarouge, on peut utiliser un arrangement qui va donner lieu à plusieurs réflexions internes. Ceci augmente la sensibilité de la spectroscopie infrarouge.

La radiation électromagnétique a un effet macroscopique sur un substrat qui s'exprime par une fonction diélectrique.¹⁰ Celle-ci est telle que le vecteur de déplacement est en relation de proportionnalité avec le vecteur du champ électrique par une fonction électrique $\epsilon(\omega)$.¹⁰

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad (2.4)$$

Cette fonction diélectrique est en général complexe $\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$.¹⁰ Lorsque la valeur de ϵ'' est nulle et que ϵ' est élevé, la fonction diélectrique est réelle (il n'y a pas d'absorption de lumière). On dit que le substrat est non-absorbant.¹⁰ Ceci est vrai pour nombre de semi-conducteurs, (Ge, Si, GaAs)¹⁰ qui sont composés d'atomes lourds qui ont des vibrations à bas nombre d'ondes (100-400 cm^{-1}). L'amplitude du vecteur ou l'énergie qui est réfléchi augmente avec l'angle d'incidence de la radiation électromagnétique.¹¹ Lorsque la fonction diélectrique est réelle ϵ et $\epsilon \gg 1$, après un certain angle critique, $\theta > \theta_c \approx \sin^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\epsilon}}\right)$, la radiation est totalement réfléchi de façon interne.¹⁰ Cet angle critique est calculé à partir de la relation de Snell. Pour satisfaire les conditions de continuité des champs électriques à l'interface, il est déterminé qu'on ne peut avoir seulement un vecteur d'incidence et de réflexion.¹¹ On doit définir un vecteur de transmission.

Les vecteurs (c.-à-d. champ électrique) d'intérêts en spectroscopie interfaciale sont ceux qui sont transmis hors du substrat. Ils permettent de sonder l'interface. L'amplitude des vecteurs transmis est évanescence, elle décroît avec la distance. Les

amplitudes des champs électriques qui sont transmis sont calculées à partir des équations de Fresnel. On définit l'orientation z comme étant celle qui est perpendiculaire à la surface du semi-conducteur et l'orientation x celle qui est dans la direction de propagation du faisceau infrarouge.

Pour une radiation polarisée s¹⁰

$$|E_y^{tr}(z=0)| = \frac{2 \cos \theta}{\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)^{1/2}} E^0 \quad (2.5)$$

Pour une radiation polarisée p¹⁰

$$|E_z^{tr}(z=0)| = \frac{2 \cos \theta}{\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)^{1/2} \left[\left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) \sin^2 \theta - \frac{1}{\epsilon}\right]^{1/2}} ((\sin \theta) E^0) \quad (2.6)$$

$$|E_x^{tr}(z=0)| = \frac{2 \left(\sin^2 \theta - \frac{1}{\epsilon}\right)^{1/2}}{\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)^{1/2} \left[\left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) \sin^2 \theta - \frac{1}{\epsilon}\right]^{1/2}} ((\cos \theta) E^0) \quad (2.7)$$

On voit que pour des valeurs de $\epsilon \gg 1$, les trois amplitudes des champs électriques sont presque identiques.¹⁰ Ceci n'est pas le cas pour la réflexion externe où l'excitation des dipôles parallèles à la surface est moindre que celle des dipôles qui sont perpendiculaires par un facteur de $1/\epsilon$.¹⁰

Le modèle précédent peut être amélioré en considérant un système composé de 3 couches. Le substrat qui possède une fonction diélectrique du solide ϵ_1 , une couche de surface ayant une épaisseur d et une fonction diélectrique ϵ_2 et le vide ou l'air avec une fonction diélectrique ϵ_3 . L'intensité normalisée des champs électriques en fonction des indices de réfraction est donnée par :¹²

Pour la polarité s,

$$E_y = \frac{2\cos\theta}{[1 - n_{31}^2]^{1/2}} \quad (2.8)$$

Pour la polarité p,

$$E_x = \frac{2(\cos\theta)[\sin^2\theta - n_{31}^2]^{1/2}}{(1 - n_{31}^2)^{1/2} [(1 + n_{31}^2)\sin^2\theta - n_{31}^2]^{1/2}} \quad (2.9)$$

$$E_z = \frac{2(\cos\theta \sin\theta) n_{32}^2}{(1 - n_{31}^2)^{1/2} [(1 + n_{31}^2)\sin^2\theta - n_{31}^2]^{1/2}} \quad (2.10)$$

où $n_{31} = n_3 / n_1$ et $n_{32} = n_3 / n_2$ et θ est l'angle d'incidence du faisceau infrarouge sur la surface. L'indice de réfraction du silicium n_1 dans la région des C-H est de 3.43,¹⁴ celui de la monocouche n_2 est de 1.5^{12,15} et celui de l'air ou du vide n_3 est de 1. La valeur de l'indice de réfraction pour la monocouche est celle utilisée par Haller et Rice¹² pour une monocouche de stearate de calcium et par Ulman *et al.*¹⁵ pour des monocouches de alkyle trichlorosilanes. Ils rapportent également des valeurs de 1.4 pour l'heptane.

Lorsqu'on considère un système à deux couches, on prend comme valeurs de E^2 pour la polarité p et s les équations suivantes qui sont exprimées en fonction des indices de réfraction:¹³

Pour la polarité s

$$E_y^2 = \frac{4n_1^2 \cos^2\theta}{n_1^2 - n_3^2} \quad (2.11)$$

pour la polarité p

$$E_x^2 = \frac{4n_1^2 \cos^2 \theta}{n_1^2 - n_3^2} \frac{(n_1/n_3)^2 \sin^2 \theta - 1}{[1 + (n_1/n_3)^2] \sin^2 \theta - 1} \quad (2.12)$$

$$E_z^2 = \frac{4n_1^2 \cos^2 \theta}{n_1^2 - n_3^2} \frac{(n_1/n_3)^2 \sin^2 \theta}{[1 + (n_1/n_3)^2] \sin^2 \theta - 1} \quad (2.13)$$

Pour un système à 3 couches, on utilise pour le calcul de E_y^2 et E_x^2 les équations 2.11 et 2.12. Pour le calcul de E_z^2 on utilise la formule suivante¹²

$$E_z^2 = \frac{4n_1^2 \cos^2 \theta}{n_1^2 - n_3^2} \frac{(n_1/n_3)^2 \sin^2 \theta (n_3/n_2)^2}{[1 + (n_1/n_3)^2] \sin^2 \theta - 1} \quad (2.14)$$

L'angle d'incidence expérimental θ est de 45° . On peut donc calculer une valeur expérimentale de E^2 pour un modèle à 2 couches à l'aide des équations 2.11 –2.13. On obtient $E_y^2 = 2.2$, $E_x^2 = 2.0$ et $E_z^2 = 2.4$. Ceci est en accord avec les calculs de Chabal *al.*¹³ Lorsqu'on considère un système à 3 couches, à l'aide des équations 2.11, 2.12 et 2.14, on obtient $E_y^2 = 2.2$, $E_x^2 = 2.0$ et $E_z^2 = 0.47$.

On ne devrait considérer qu'un modèle à deux couches car pour définir une constante diélectrique pour la monocouche, ceci requiert que cette monocouche soit de dimension plus grande que la longueur d'onde utilisée pour la sonder. L'utilisation d'un modèle à trois couches est plus ambiguë.

2.4.5 Absorbance

Avec la polarité s, on sonde les dipôles qui sont parallèles à la surface. Avec la polarité p, on sonde les dipôles qui sont perpendiculaires et ceux qui sont parallèles à la surface. En comparant les spectres s-polarisé et p-polarisé, il est possible d'obtenir de l'information sur l'orientation des moments dipolaires qui eux sont reliés à l'orientation des molécules à l'interface. La figure 2.3 représente l'angle d'inclinaison et de torsion d'une molécule adsorbée. On doit faire des hypothèses pour élaborer la théorie qui suit, on doit supposer que les chaînes sont toutes trans. Les dipôles sont donc homogènes car tous reliés les uns aux autres. L'absorbance selon x, y et z dépend de l'intensité du champ électrique, du moment de transition M et de l'angle entre ce moment de transition et la normale à la surface, φ . Les modes vibrationnels des méthylènes sont perpendiculaires à l'axe moléculaire. L'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire par rapport à la normale est $(90^\circ - \varphi)$. L'absorbance est donnée par les formules suivantes.¹⁵

Pour la polarité p

$$A_z = M^2 E_z^2 \cos^2 \varphi \quad (2.15)$$

$$A_x = \frac{1}{2} M^2 E_x^2 \sin^2 \varphi \quad (2.16)$$

pour la polarité s

$$A_y = \frac{1}{2} M^2 E_y^2 \sin^2 \varphi \quad (2.17)$$

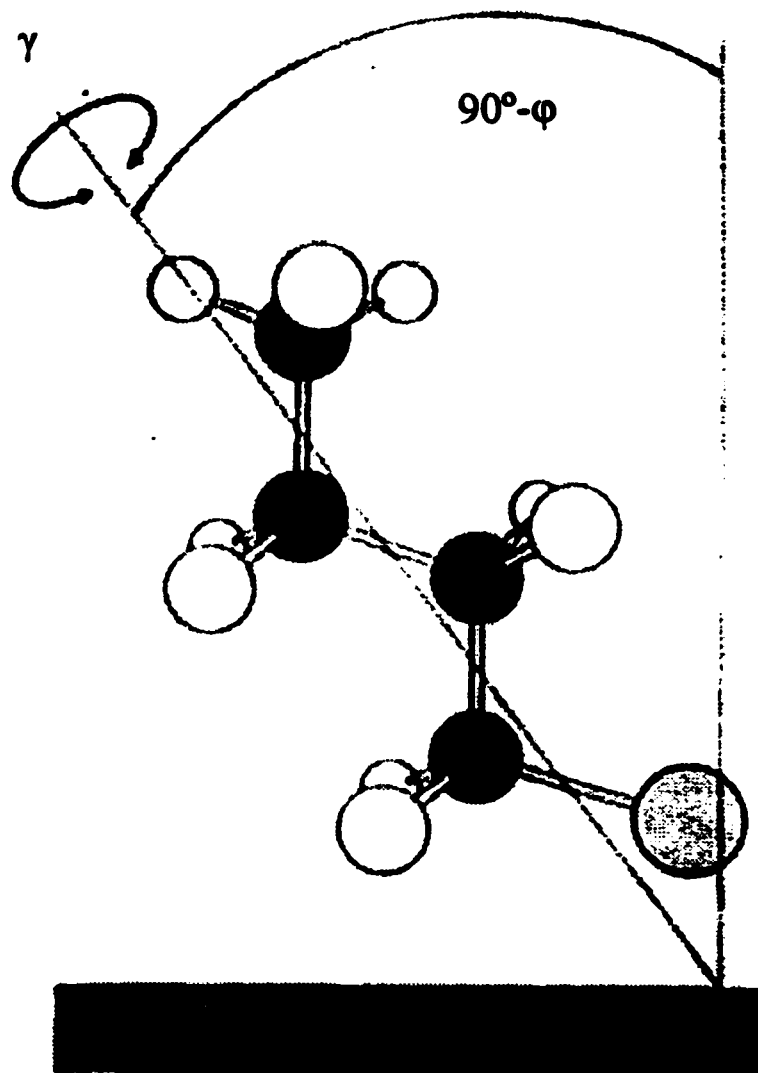


Figure 2.3: Angle d'inclinaison ($90^\circ - \phi$) et angle de torsion γ d'une molécule adsorbée.

Ref: Truong, K. D.; Rowntree, P. A.; *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19917-19926.

L'absorbance dans la polarité s est égale à A_y , et l'absorbance dans la polarité p est égale à $A_x + A_z$. Le rapport dichroïque est défini comme étant le rapport de l'absorbance dans la polarité s à celle de la polarité p.

$$D = \frac{A_y}{A_x + A_z} = \frac{\frac{1}{2}E_y^2 \sin^2 \varphi}{\frac{1}{2}E_x^2 \sin^2 \varphi + E_z^2 \cos^2 \varphi} \quad (2.18)$$

En utilisant les valeurs de E^2 calculées à partir des équations 2.11- 2.13, on peut trouver une relation entre l'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire et le rapport dichroïque dans le contexte d'un modèle à 2 couches. Ce graphe est présenté à la figure 2.4. Lorsqu'on utilise les équations 2.11, 2.12 et 2.14 on obtient dans la figure 2.5 la même relation dans un contexte à trois couches. Cette figure présente les mêmes caractéristiques que celle calculée par Ulman *et al.*¹⁵

Si on considère un modèle à 2 couches on peut définir les limites de D. Le rapport dichroïque variera entre deux extrêmes pour une monocouche composée de molécules dont l'axe moléculaire est perpendiculaire à la surface et une qui est désorganisée. Pour la première, φ est égal à 90° en remplaçant dans l'équation 2.18, on obtient $D = 1.1$. Pour une monocouche désorganisée, on considère le rapport dichroïque comme étant le rapport des intensités des champs électriques, i.e. qu'on ne tient plus compte de l'inclinaison de l'axe moléculaire et on obtient une valeur de 0.3. Si on considère une monocouche composée de molécules dont l'axe moléculaire est presque parallèle à la surface, on obtiendrait une valeur du rapport dichroïque proche de 0. Si on utilise le modèle à 3 couches, seule la valeur pour une monocouche désorganisée varie, $D = 0.75$.

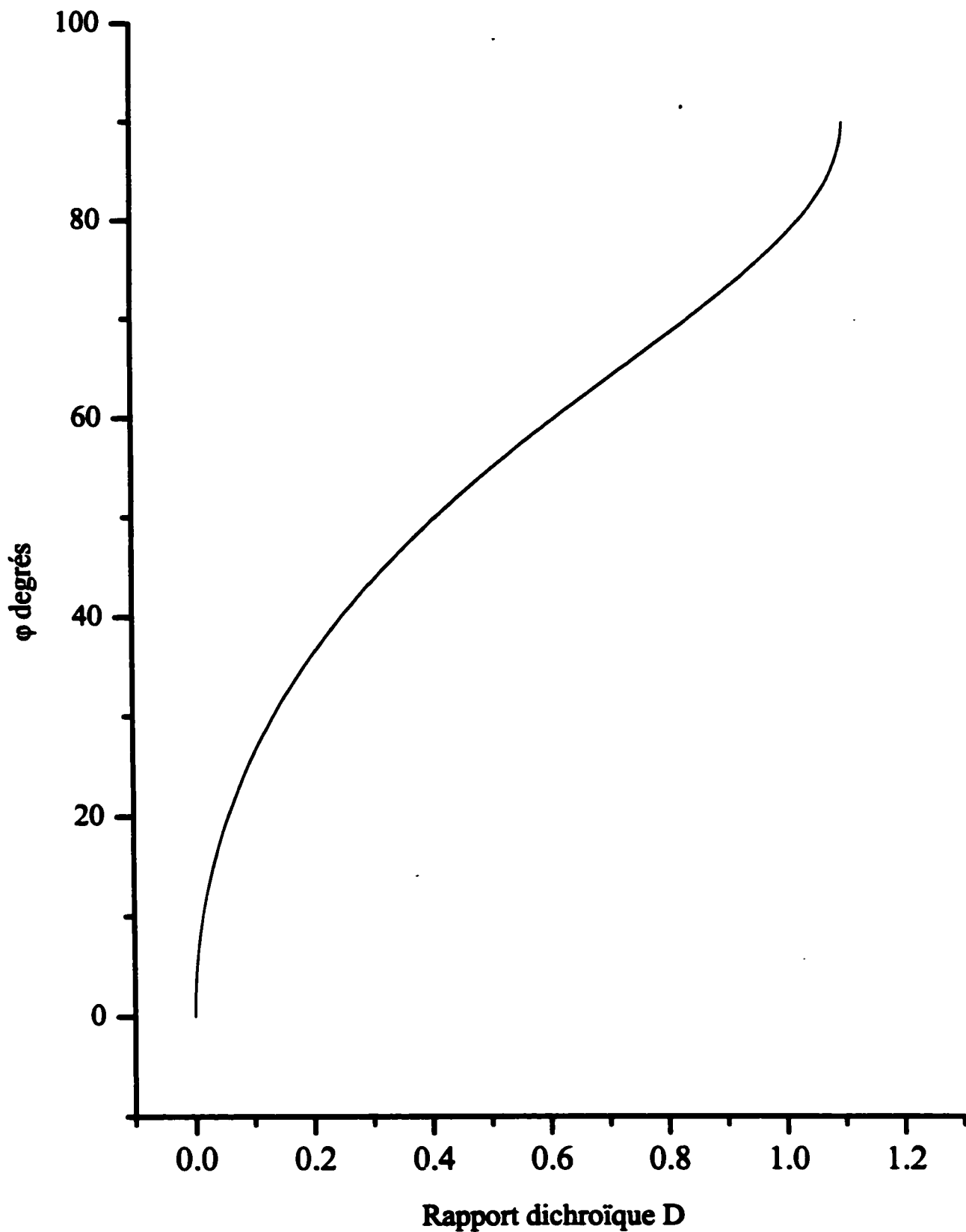


Figure 2.4: Rapport entre D et l'angle d'inclinaison du moment dipolaire et la normale à la surface φ par rapport à un modèle à 2 couches.

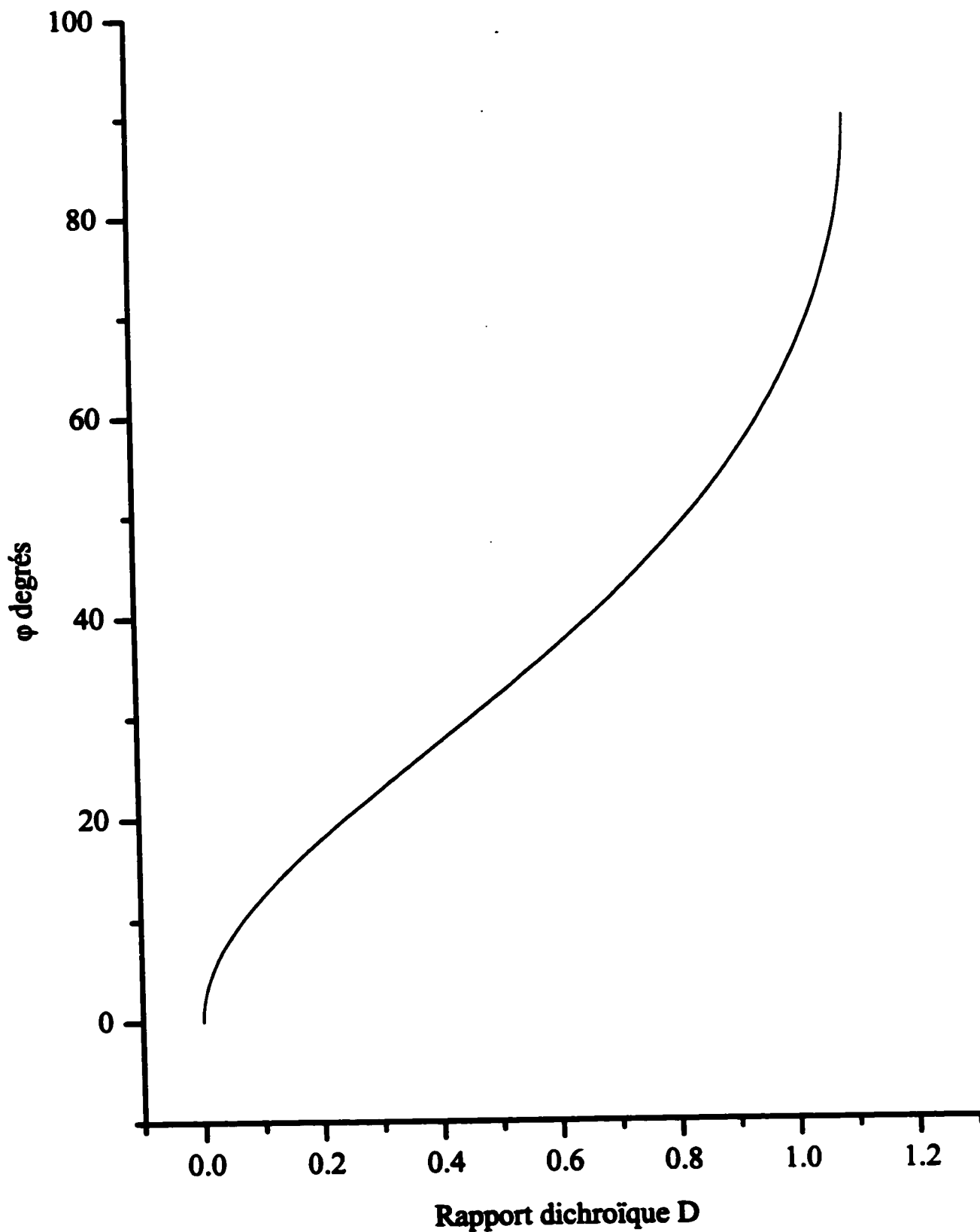


Figure 2.5: Rapport entre D et l'angle d'inclinaison du moment dipolaire et la normale à la surface ϕ par rapport à un modèle à 3 couches.

2.4.6 Relation entre l'angle d'inclinaison, l'angle azimutal et l'intensité des bandes infrarouges

La monocouche alkyle qui est formée à la surface du silicium peut être définie par rapport à trois angles. Le premier est l'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire pour une chaîne toute trans, par rapport à une normale à la surface, $90^\circ - \phi$. Le deuxième est l'angle de torsion γ , qui est défini comme étant l'angle entre le plan des C-C dans une configuration toute trans et le plan de l'axe moléculaire et la normale à la surface. Le troisième est l'angle azimutal ω qui est l'angle entre l'axe Y et la projection dans le plan XY du moment dipolaire. Les formules d'absorbance précédentes font l'hypothèse d'une distribution isotropique des angles de torsion pour une chaîne toute trans. Dans ce cas l'orientation d'un dipôle est décrite par ϕ et ω .

On peut faire une projection mathématique du vecteur du moment de transition sur le vecteur de polarisation qui est parallèle à la surface, la direction y. Le carré de cette projection représente le facteur $M^2 \sin^2 \phi$ de l'équation 2.17. En connaissant l'intensité du champ électrique ainsi que le rapport des moments de transition du mode d'étirement CH_2 asymétrique et symétrique, il devient possible de déterminer un angle azimutal ω pour une monocouche alkyle toute trans à l'aide du rapport des absorbances pour $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_a(\text{CH}_2)$ dans la polarité s. Le rapport des moments de transition des méthylènes asymétriques à symétriques peut être déterminé en utilisant un spectre d'une monocouche isotropique à l'état solide. Le rapport des intensités est égal au rapport des

moments de transition au carré. En utilisant le rapport des pics dans un spectre publié par Allara pour un polycristal de $C_{19}H_{39}CO_2Na$ à l'état solide,¹⁶ on obtient une valeur de 1.5.

Premièrement, on sait que le vecteur du moment de transition est perpendiculaire à l'axe moléculaire et que les moments des modes symétriques et asymétriques sont perpendiculaires entre eux.⁷ En prenant un angle d'inclinaison de l'axe moléculaire ($90^\circ - \varphi$), par rapport à z, on sait que le vecteur du moment de transition M, aura une inclinaison de φ , par rapport à la normale à la surface. L'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire varie entre -90° et $+90^\circ$. La projection d'un vecteur du moment dipolaire M sur le plan XY sera de $M \sin \varphi$. La longueur de la projection de ce vecteur unitaire sur l'axe Y dépend de l'angle azimutal. La longueur de la projection du vecteur $M \sin(\varphi)$ sur l'axe Y sera de $M \sin(\varphi) \cos(\omega)$. La figure 2.6 donne une idée de la variation de l'intensité de l'absorbance en fonction de l'angle azimutal et de l'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire. Ce traitement est similaire à celui effectué par Rowntree et Truong pour une projection sur z pour un angle de torsion non isotropique.¹⁷

Une fois l'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire connue, on peut déterminer un angle azimutal car le rapport des absorbances (à partir de l'eq.2.17) dans la polarité s est égal à :

$$\frac{A_{yCH2(a)}}{A_{yCH2(s)}} = \frac{\frac{1}{2} M_{CH2(a)}^2 E_y^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \omega}{\frac{1}{2} M_{CH2(s)}^2 E_y^2 \sin^2 \varphi \cos^2 (\omega + 90^\circ)} = 1.5 \frac{\cos^2 \omega}{\cos^2 (\omega + 90^\circ)} \quad (2.19)$$

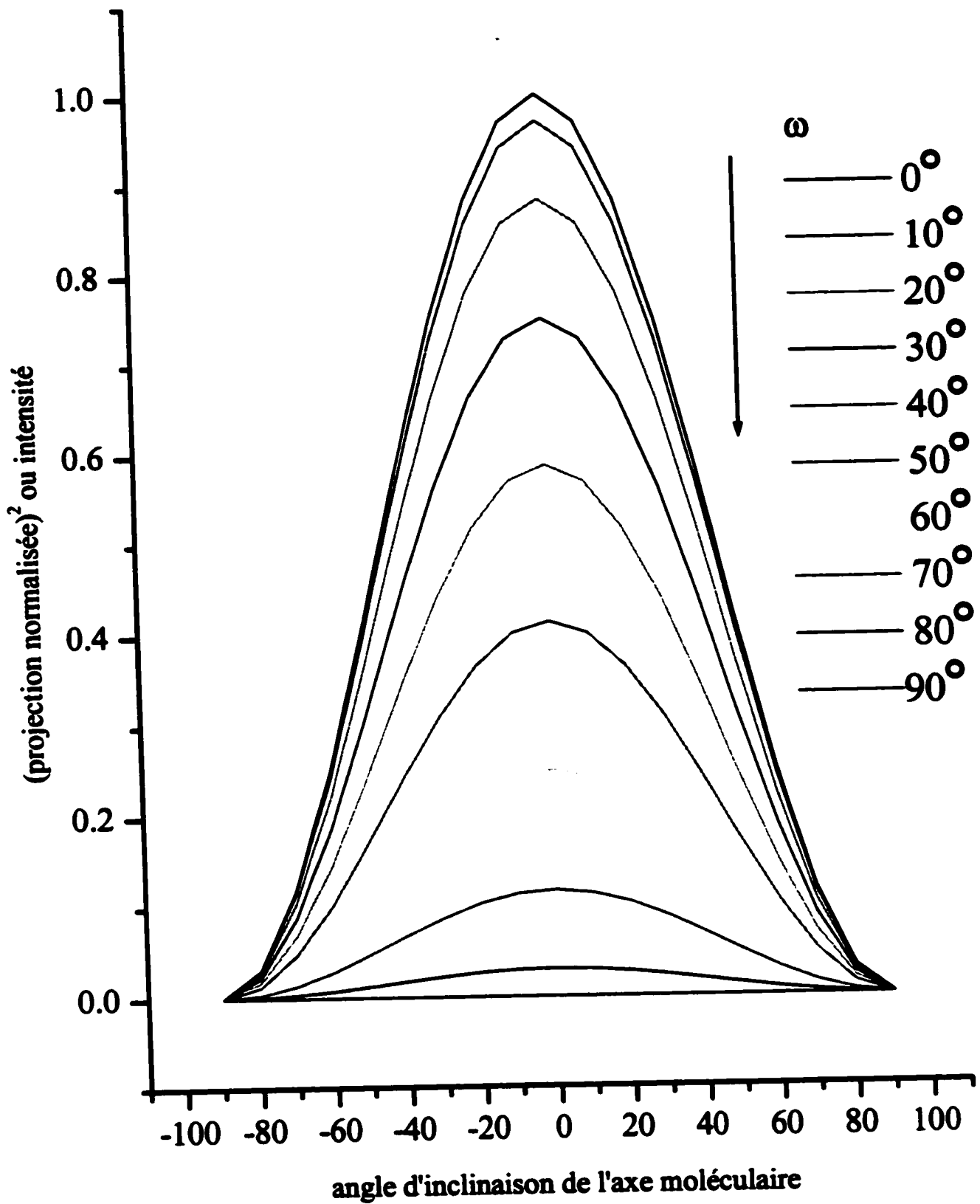


Figure 2.6: Rapport entre l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à une normale à la surface, l'angle azimutal, ω et l'intensité dans la polarité s pour un vecteur unitaire.

On doit définir par rapport à quel moment de transition on définit l'angle azimutal. Ici on choisit $\nu_s(\text{CH}_2)$. La figure 2.6 indique que les variations dans l'angle azimutal n'influenceront pas l'intensité du signal pour des molécules adsorbées qui ont un axe moléculaire très penché par rapport à la normale à la surface. Plus la molécule est verticale plus l'angle azimutal influencera l'intensité du signal. Cette figure sert donner une indication de la variation du signal en fonction de l'angle azimutal.

Références

- (1) Kern, W.; Puotinen, D. A.; *RCA Review*, june 1970, 187-206.
- (2) Wade, C. P.; Chidsey, E. D.; *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 71, 12, 1679-1681.
- (3) Wojtyk, J. T. C.; Tomietto, M.; Boukherroub, R.; Wayner, D. D. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1535-1536.
- (4) Boukherroub, R., Morin, S., Sharpe, P., Wayner, D. D. M.; *Langmuir*, 2000, 16, 7429-7434.
- (5) Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Morin, S.; Boukherroub, R.; Wayner, D. D.M.; *Electrochimica Acta*, 2000, 4591-4598.
- (6) Catalogue ORIEL Instruments, 2001.
- (7) Silverstein, Bassler, Morill; *Identification spectrométrique de composés organiques*; De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1998.
- (8) Harris, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman and Company, New York; fourth edition, 1995.
- (9) Bernath, P. F.; *Spectra of Atoms and Molecules*; Oxford University Press; 1995.
- (10) Chabal, J.Y.; *Surface Science Spectroscopy*; 1988; 8, 211-357.
- (11) Hecht, E; *Hecht Optics*; second edition; 1989; Addison-Wesley Publishing Company.
- (12) Haller, G. L.; Rice, R. W.; *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74, 25, 4386-4393.

- (13) Chabal, Y. J.; Hines, M. A.; Feijoo, D.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1995, 13, 3, 1719-1727.
- (14) Edwards, D. F.; *Handbook of Optical Constants of Solids*, Palik, E.D.editor, Academic Press, 1985.
- (15) Tillman, N.; Ulman, A.; Schildkraut, J. S.; Penner, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.* , 1988, 110, 18, 6136-6144.
- (16) Allara, D. L.; Parikh, A. N.; *J. Chem. Phys.*; 1992; 96, 2, 927-945.
- (17) Truong, K. D.; Rowntree, P. A.; *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19917-19926.

Section 3

Arrangement Expérimental

La cellule conçue pour la spectroscopie in-situ ainsi que l'arrangement expérimental pour la spectroscopie sont décrits.

3.1 Cellule

Une cellule a été conçue pour permettre de prendre des mesures FTIR in-situ et ex-situ. Elle est schématisée sur la figure 3.1. La cellule consiste en un cylindre en Kel-F[®] comportant une ouverture circulaire en sa partie supérieure. Une fenêtre en quartz transparente au faisceau ultraviolet est insérée dans cette ouverture. La partie inférieure comporte une rainure dans laquelle la plaque de silicium est positionnée. La plaque est maintenue en place par un morceau de Kel-F[®] qui se visse dans le cylindre. Pour empêcher les fuites lors des mesures in-situ, une rondelle en Viton[®] est utilisée. Pour les mesures ex-situ, une rondelle en Teflon[®] est utilisée. On a utilisé une rondelle en Viton[®] pour les mesures in-situ car le Teflon[®] étant plus rigide, on ne pouvait l'utiliser pour les mesures in-situ à cause de fuites. Des ouvertures ont été pratiquées dans la cellule pour permettre des entrées et sorties de gaz. Des connecteurs en Teflon[®] ont été vissés dans ces ouvertures et reliés par des tubes en Teflon[®] à une source d'azote sec.

La cellule est nettoyée dans de l'acide sulfurique chaud pour une période de 30 minutes. La cellule est ensuite rincée avec de l'eau déionisée. Pour éliminer les traces

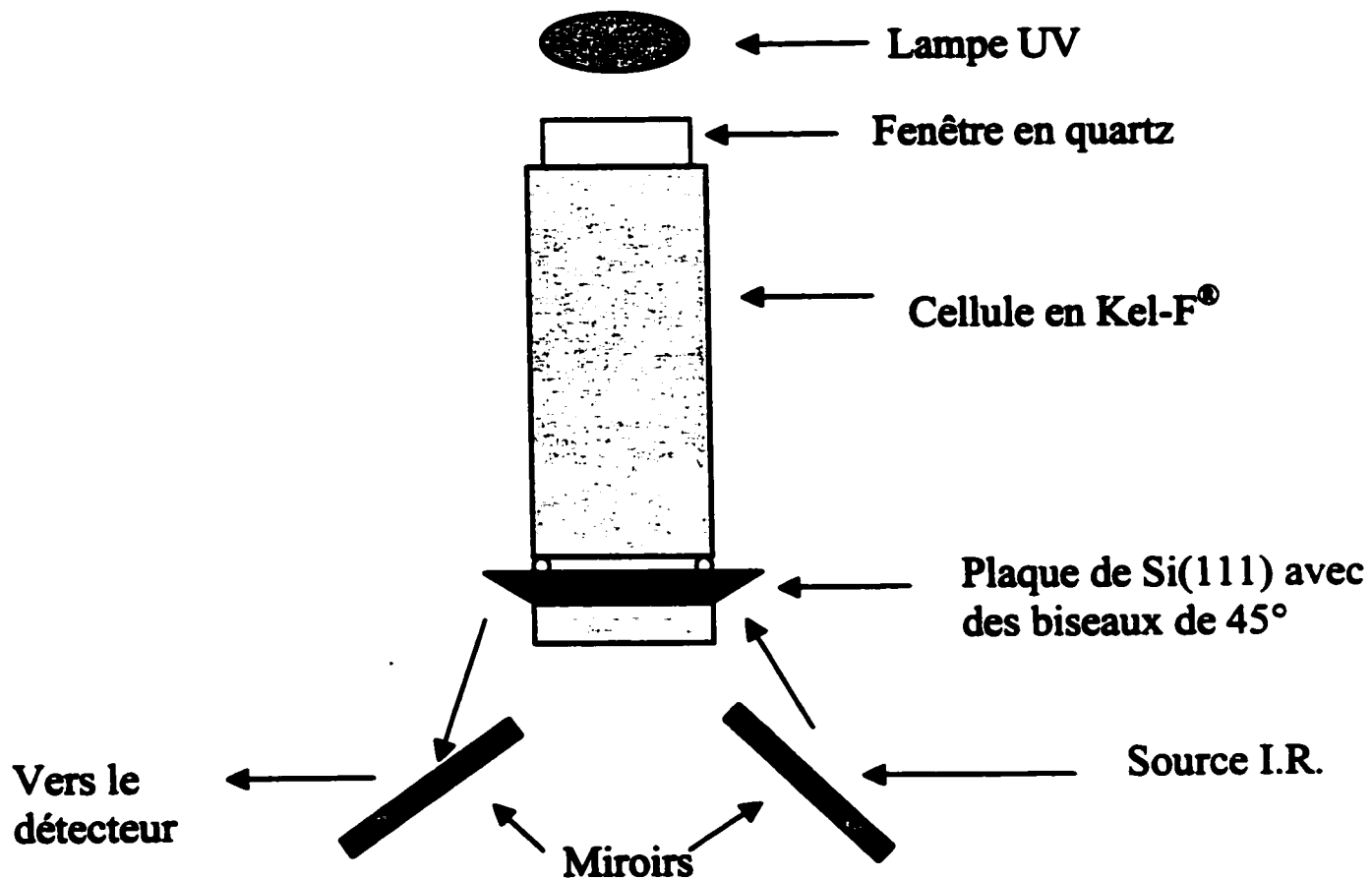


Figure 3 1: Cellule représentée avec une plaque de silicium de forme trapézoïde.

d'eau qui pourraient rester, la cellule est chauffée dans un four à 100°C et séchée avec un flot d'azote.

3.2 Spectroscopie IR par réflexion interne

3.2.1 Arrangement expérimental

Une boîte en métal qui s'insère dans le spectromètre a été modifiée pour contenir la cellule en Kel-F[®], un polariseur et les miroirs. La cellule est premièrement insérée dans un anneau en métal qui permet d'abaisser la plaque de silicium à l'intérieur de la boîte en métal. La cellule est maintenue en place à l'aide d'une vis de retenue. L'anneau s'insère dans la boîte en métal, permettant ainsi de tourner la cellule pour l'aligner perpendiculairement au faisceau infrarouge. La hauteur de la boîte est ajustable permettant ainsi de s'assurer que lors des différentes modifications, le faisceau infrarouge demeure centré sur le miroir d'entrée. Les miroirs sont fixés sur la boîte pour limiter les ajustements. Le polariseur est fixé sur le côté de la boîte, de façon à être centré sur le miroir d'entrée.

3.2.2 Trajet optique

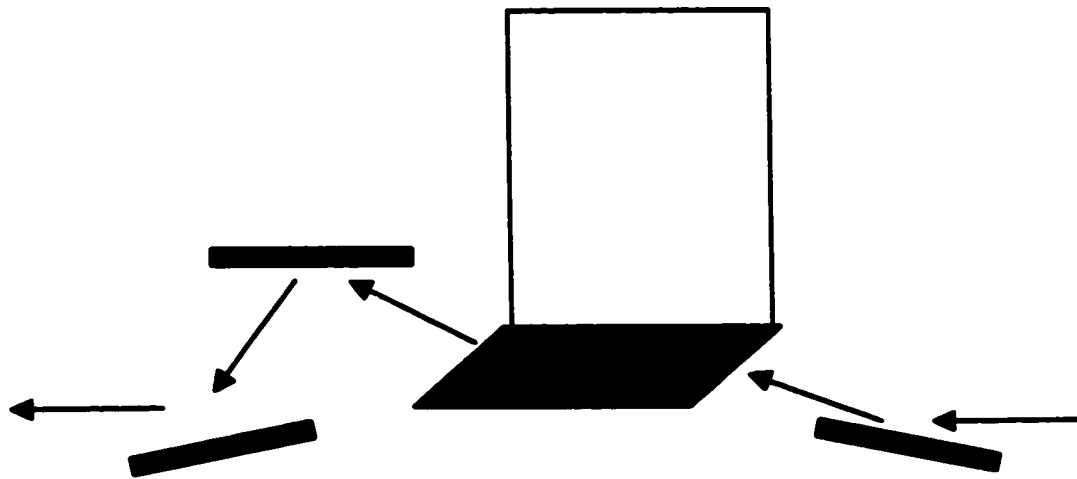
Le faisceau quitte la source et traverse le polariseur (réseau de fils métalliques sur un substrat de ZnSe) en ligne droite avant de toucher le premier miroir qui est positionné avec un angle de 157.5° avec l'horizon. Le faisceau est réfléchi avec un angle tel que ceci permet au faisceau de frapper le biseau du semi-conducteur qui est à 45° avec la

surface la plus longue, avec un angle de 90° . Ceci minimise les pertes par réflexion et assure un maximum de transmission. Le faisceau traverse le semi-conducteur en étant réfléchi de façon interne, car son angle d'incidence est plus grand que l'angle critique et ressort avec un angle de 90° par rapport au deuxième biseau.

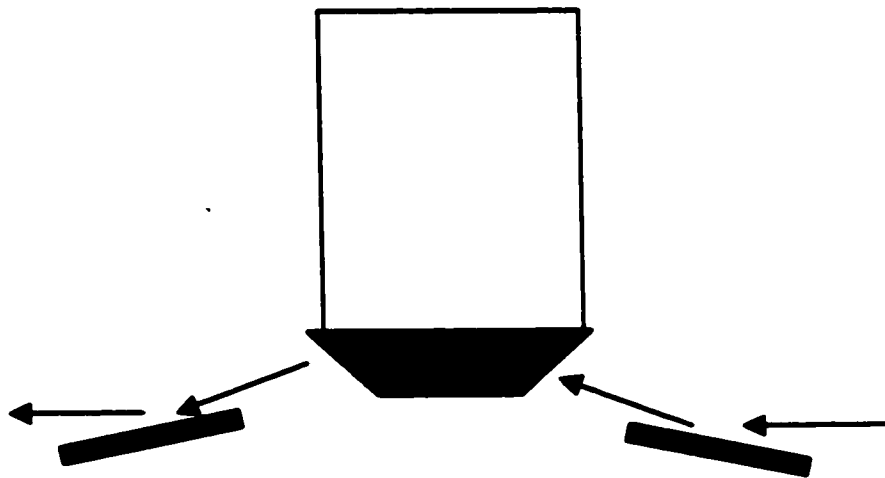
La figure 3.2 décrit le trajet optique du faisceau infrarouge pour les deux substrats. Pour la plaque de silicium de forme parallélépipède, une série de deux miroirs ont été installés pour réfléchir le faisceau de façon à ce qu'il arrive horizontalement au détecteur après avoir été réfléchi de façon interne. Pour la plaque de silicium trapézoïde, un seul miroir est nécessaire pour ramener le faisceau vers le détecteur.

3.2.3 Alignement des miroirs

L'alignement de ces miroirs a été fait à l'aide d'un laser He-Ne. Le faisceau visible de ce laser a été utilisé pour s'assurer que les miroirs étaient installés de façon à maximiser le signal tout en conservant les angles d'entrée et de sortie de la plaque de silicium optimaux. Le faisceau laser a d'abord été aligné à l'aide d'iris, s'assurant ainsi que le faisceau laser suivait un trajet parallèle à la surface et perpendiculaire à la boîte en métal contenant la plaque de silicium. Le faisceau laser a été aligné de façon à pouvoir envoyer le signal sur le biseau d'entrée et sur celui de la sortie de la plaque de silicium en faisant parcourir le faisceau autour de la boîte à l'aide de miroirs. La figure 3.3 montre le schéma du trajet optique du faisceau laser. En enlevant le miroir amovible, le faisceau laser suit le trajet B et rejoint le biseau d'entrée du faisceau infrarouge. En



a)



b)

Figure 3.2: Trajet du faisceau infrarouge avec une plaque de silicium de forme a) parallélépipède et b) trapézoïde

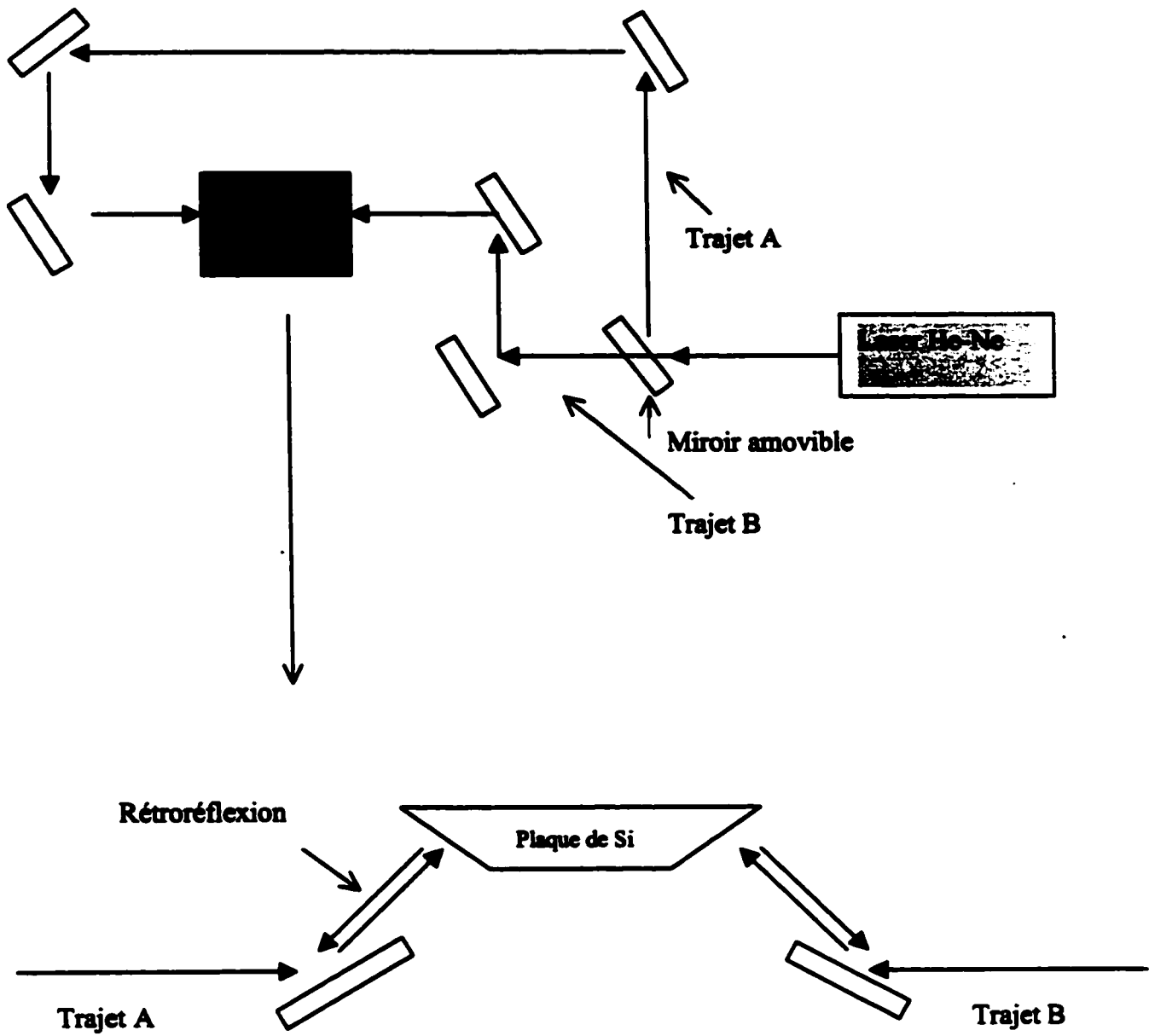


Figure 3.3: Trajet du faisceau laser He-Ne

conservant le miroir amovible, le faisceau laser suit le trajet A et rejoint le biseau de sortie du faisceau infrarouge.

Une fois la boîte installée dans le trajet du faisceau laser, l'alignement du faisceau laser sur le biseau d'entrée a d'abord été fait en déplaçant le miroir qui suit le polariseur. En jouant avec l'angle d'inclinaison et de torsion de ce miroir, il est possible d'envoyer le faisceau laser directement au centre du biseau. Puisqu'on veut que le faisceau frappe le biseau perpendiculairement, on doit s'assurer que la réflexion du faisceau laser retombe sur le même point sur le miroir.

La sortie du signal est optimisée de la même façon. On ajuste le faisceau laser pour qu'il frappe le centre du biseau. On s'assure ainsi que lorsque le faisceau infrarouge sortira de la plaque de silicium, suivant le chemin inverse pour rejoindre le détecteur, le signal sera maximisé.

Chapitre 4

Résultats et discussion

La méthode de calcul utilisée pour obtenir les spectres de réflectance IR est expliquée dans la première section. La deuxième section présente les résultats spectroscopiques qui sont relatifs à la surface hydrogénée. La troisième section montre les résultats qui sont relatifs à la surface alkylée. L'orientation des molécules qui forment la monocouche par rapport à la surface est déterminée. La cinétique de l'adsorption d'une monocouche à partir du 1-hexadécène est étudiée.

4.1 Calcul des spectres de réflectance

Les spectres IR présentés sont des spectres de réflectance différentielle. Cette méthode requiert deux spectres. On soustrait le spectre de référence du spectre de l'échantillon pour obtenir ΔR et on divise par le spectre de référence pour obtenir $\Delta R/R$.

Tous les spectres infrarouges de la région Si-H sont une moyenne de 500 balayages avec une résolution de 0.5cm^{-1} . Les spectres infrarouges ex-situ démontrant la disparition du mode d'étirement du lien Si-H ou son apparition sont pris de 2200 à 1900cm^{-1} . Pour la région des modes d'étirements des C-H, une moyenne de 500 balayages avec une résolution de 2cm^{-1} est utilisée pour tous les spectres ex-situ. On utilise 2cm^{-1} puisque ces bandes sont larges. Les spectres infrarouges ex-situ sont enregistrés dans la région des C-H de 3200 à 2600cm^{-1} . Les spectres in-situ sont

enregistrés de 3050 à 2750 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} et une moyenne de 100 balayages est utilisée. On utilise le spectre de la surface hydrogénée qui est recouverte d'alcènes avant l'illumination comme spectre de référence.

La plaque, qui est fixée dans le fond de la cellule, n'est pas entièrement exposée à l'alcène. Seule une fraction de la face supérieure est exposée. Le nombre de réflexions utiles est donc moindre que lorsque la surface entière est modifiée. Le nombre de réflexions utiles pour une plaque de forme trapézoïde est déterminé par l'équation suivante $N = l / [t \tan(\theta)]$ où l est la longueur de la plaque de silicium du centre d'un biseau au centre de l'autre biseau, t est l'épaisseur de la plaque et θ est l'angle du biseau, 45° .

Les plaques de silicium $1 \times 5 \times 25 \text{cm}^3$ de forme parallélépipède, échantillons A et B, comportent de 8 à 9 réflexions utiles sur la surface partiellement alkylée. La surface hydrogénée comporte environ 25 réflexions utiles, toute la surface du semi-conducteur étant terminée par des hydrogènes. Le spectre de la surface hydrogénée est multiplié par 9/25 pour obtenir l'intensité attribuable à neuf réflexions avant de procéder au calcul de la réflectance. Le spectre de réflectance est ensuite divisé par 9 pour exprimer les résultats en fonction d'une seule réflexion.

Les plaques de silicium $3 \times 10 \times 25 \text{cm}^3$ de forme trapézoïde, échantillons C et D, comportent environ 3.0 réflexions utiles sur la surface partiellement alkylée. La surface hydrogénée comporte environ 7.3 réflexions utiles, toute la surface du semi-conducteur

étant terminée par des hydrogènes. Le spectre de la surface hydrogénée est multiplié par 3/7 pour obtenir l'intensité attribuable à 3 réflexions avant de procéder au calcul de la réflectance. Le spectre de réflectance est ensuite divisé par 3 pour exprimer les résultats en fonction d'une seule réflexion.

Leurs spectres de réflectance qui montrent l'apparition du lien Si-H par rapport à la surface oxydée ne nécessitent que d'être divisés par le nombre total de réflexions puisque toute la surface est oxydée ou hydrogénée.

Les spectres qui montrent l'apparition du lien C-H nécessitent des transformations différentes. Le spectre de référence et celui de la surface alkylée possèdent le même nombre de réflexions utiles. La région des C-H pour la surface hydrogénée ne contient pas de pics de transmission attribuables à la surface du semiconducteur. On peut donc obtenir le spectre de réflectance en soustrayant le spectre de la surface hydrogénée de celui de la surface alkylée et diviser le résultat par le spectre de la surface hydrogénée. Pour obtenir la réflectance par réflexion, il suffit de diviser le résultat par 3 pour la plaque de $3 \times 10 \times 25 \text{ cm}^3$ et par 9 pour la plaque de $1 \times 5 \times 25 \text{ cm}^3$. Cette méthode est utilisée pour les spectres in-situ et ex-situ.

4.2 Hydrogénation du Si(111)

Dans cette section, les résultats qui démontrent la présence d'une surface Si(111) hydrogénée sont présentés. La spectroscopie infrarouge ex-situ est utilisée.

4.2.1 Silicium (111) oxydé

Le silicium oxydé est formé en suivant le protocole décrit dans la section expérimentale. La surface oxydée est hydrophilique. Les étapes de la méthode RCA² ainsi que les modifications qui y ont été apportées, ont pour but d'enlever les métaux qui pourraient être adsorbés à la surface du silicium ainsi que d'oxyder les impuretés organiques présentes sur la surface. Les métaux en présence du peroxyde s'oxydent et deviennent solubles à pH bas. Les solutions de peroxyde d'hydrogène à pH élevé sont très efficaces pour enlever les contaminants organiques et efficaces à pH bas pour complexer les contaminants métalliques qui désorbent.²

4.2.2 Silicium (111) hydrogéné

La surface hydrogénée est formée en suivant le protocole décrit dans la section expérimentale. Cette surface est hydrophobique. Le spectre de la figure 4.1 a été réalisé avec la méthode A et le semi-conducteur A. La figure 4.1 montre une bande de réflectance du mode d'étirement des Si-H à 2083 ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) dans l'I.R. avec la polarisation p de la lumière. Cette bande de réflectance à 2083 cm^{-1} est caractéristique d'une surface

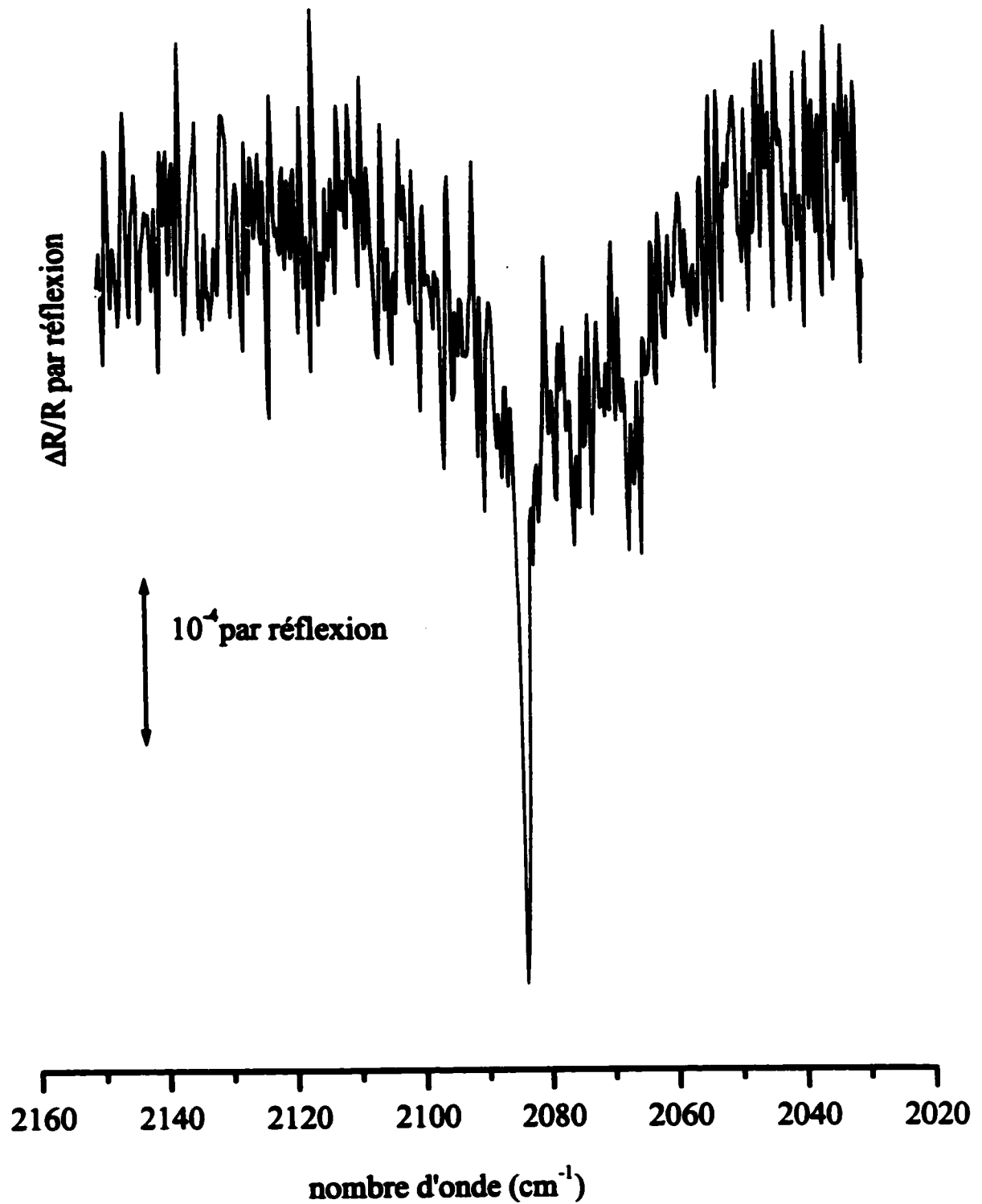


Figure 4.1: Spectre de réflectance du Si(111) hydrogéné en référence à la surface oxydée. Ce spectre a été réalisé avec la méthode A et le semi-conducteur A.

idéalement terminée par des monohydrures, voir la Fig.1.1 dans l'introduction. Le pic est négatif indiquant la formation d'un lien Si-H. Il y a diminution de la réflectance due à l'absorption de la lumière par le lien Si-H. La largeur de la bande à mi-hauteur est de 1.3 cm^{-1} .

La figure 4.2 montre un spectre similaire à celui de la figure 4.1. Ce spectre a été réalisé avec le semi-conducteur C et la méthode C. On peut voir que la largeur de la bande à mi-hauteur est d'environ 0.6 cm^{-1} . Cette bande est plus étroite que sur le spectre précédent, ce qui indique que la surface du plus grand semi-conducteur était plus atomiquement plate lors de ces mesures, la largeur de la bande à mi-hauteur étant indicatrice de l'homogénéité de la surface.³ Il n'y a pas d'autres bandes qui sont observées expérimentalement sur les figures 4.1 et 4.2 ce qui indiquerait que la surface Si(111) est terminée majoritairement par des monohydrures et donc atomiquement plate.

4.2.3 Réactivité de la surface hydrogénée

Lors de la photodéposition du 1-octène avec la méthode B et le semi-conducteur B, on observe sur la figure 4.3 la disparition du lien Si-H. L'orientation positive du pic le plus intense à 2083 cm^{-1} indique cette disparition. Le pic de disparition du lien Si-H montre moins d'épaulement que celui de son apparition dans la figure 4.1. Ceci est indicatif que la surface présentée dans la figure 4.3 présentait moins d'inhomogénéités que celle de la figure 4.1.³

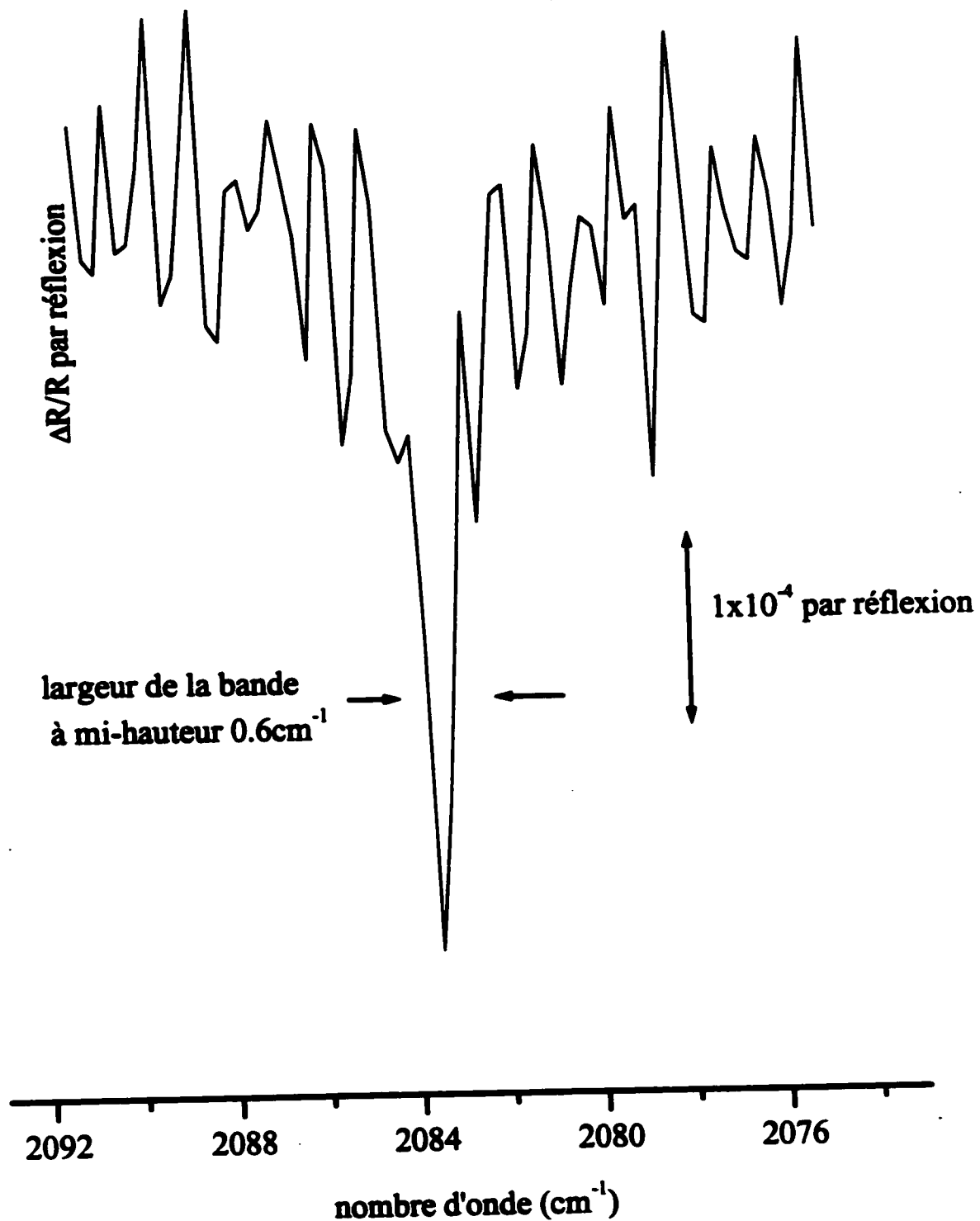


Figure 4.2: Spectre de réflectance du Si(111) hydrogéné en référence à la surface oxydée. Ce spectre a été réalisé avec la méthode C et le semi-conducteur C.

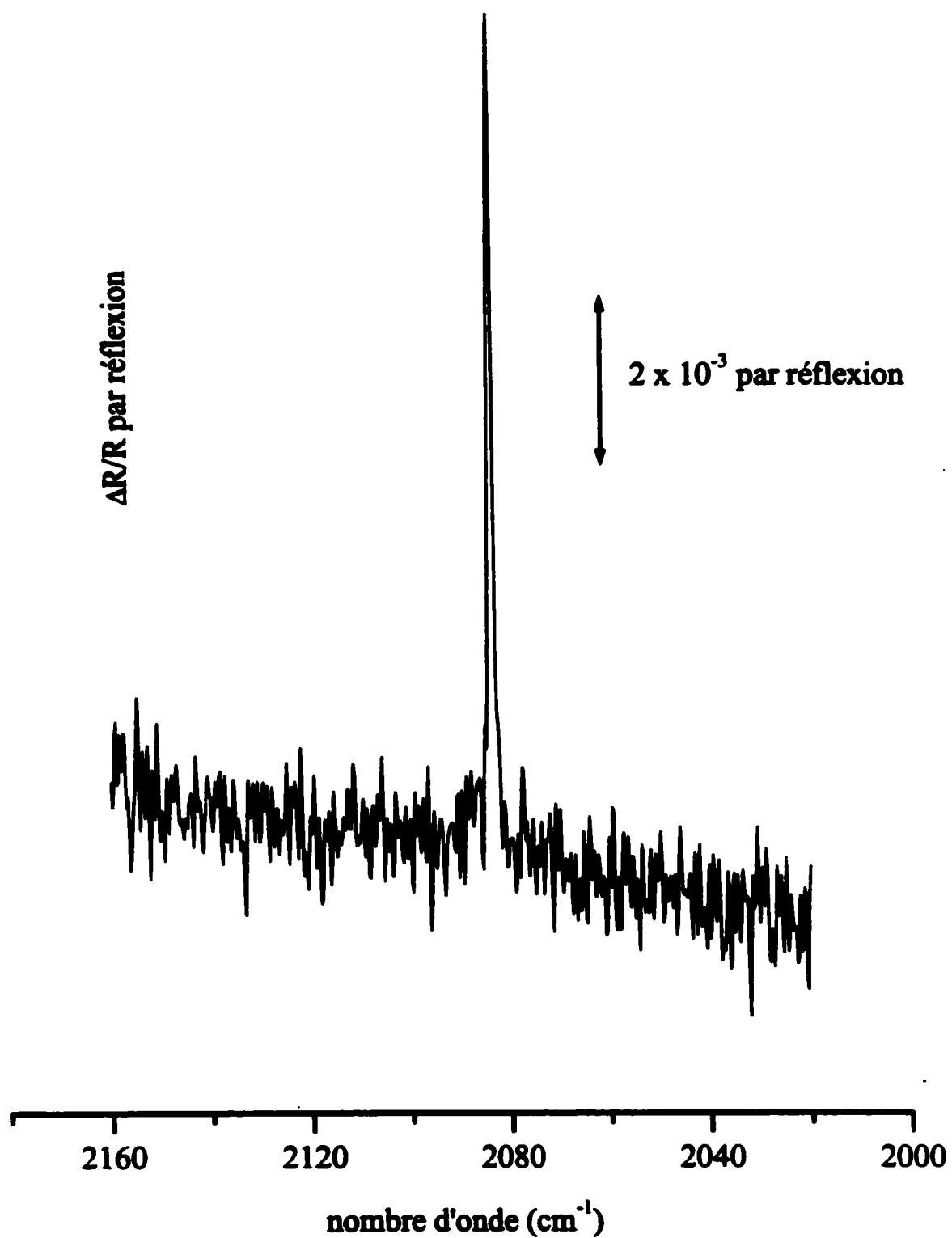


Figure 4.3: Disparition du lien Si-H lors de l'alkylation avec le 1-octène réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur B.

La figure 4.4 montre la disparition du lien Si-H lors de la formation d'un lien entre le silicium et l'hexadécène. Ce spectre a été réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur D. La durée de l'irradiation avec la lampe UV a été de 45 minutes. La position du pic le plus intense correspond à celui du mode d'étirement Si-H (monohydrures) et la réflectance différentielle par réflexion est de 8×10^{-3} pour la surface alkylée avec le 1-hexadécène. Sur la figure 4.3 on voit que la réflectance par réflexion est de 10×10^{-3} pour la surface terminée avec le 1-octène. Ainsi si la surface est totalement hydrogénée et bien homogène, la disparition du lien Si-H reflètera le taux de recouvrement de la surface alkylée. Ainsi, plus le recouvrement de la surface avec des alkyles sera grand, plus grande sera la disparition du lien Si-H. Cependant la disparition du lien pouvant être due à de l'oxydation et à l'adsorption de contaminants ces résultats ne peuvent être utilisés pour calculer des taux de recouvrement. La largeur du pic à mi-hauteur dans la figure 4.4 est de 0.97 cm^{-1} . Cette valeur est comparable à la moyenne obtenue pour 9 essais avec le 1-hexadécène qui est de $(9.4 \pm 2.2) \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La position du pic des Si-H est de $2083.6 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ pour les 9 spectres de réflectance obtenus lors de l'alkylation avec le 1-hexadécène.

La bande Si-H présente des intensités variables qui ne dépendent pas de la méthode de formation de la surface hydrogénée. Ainsi, pour des surfaces préparées de façon identique, on observe parfois un spectre de réflectance où le pic des Si-H est visible et très intense et d'autres où le pic semble diminuer pour finalement disparaître dans le bruit de fond au bout de quelques minutes. Ces variations peuvent avoir une influence

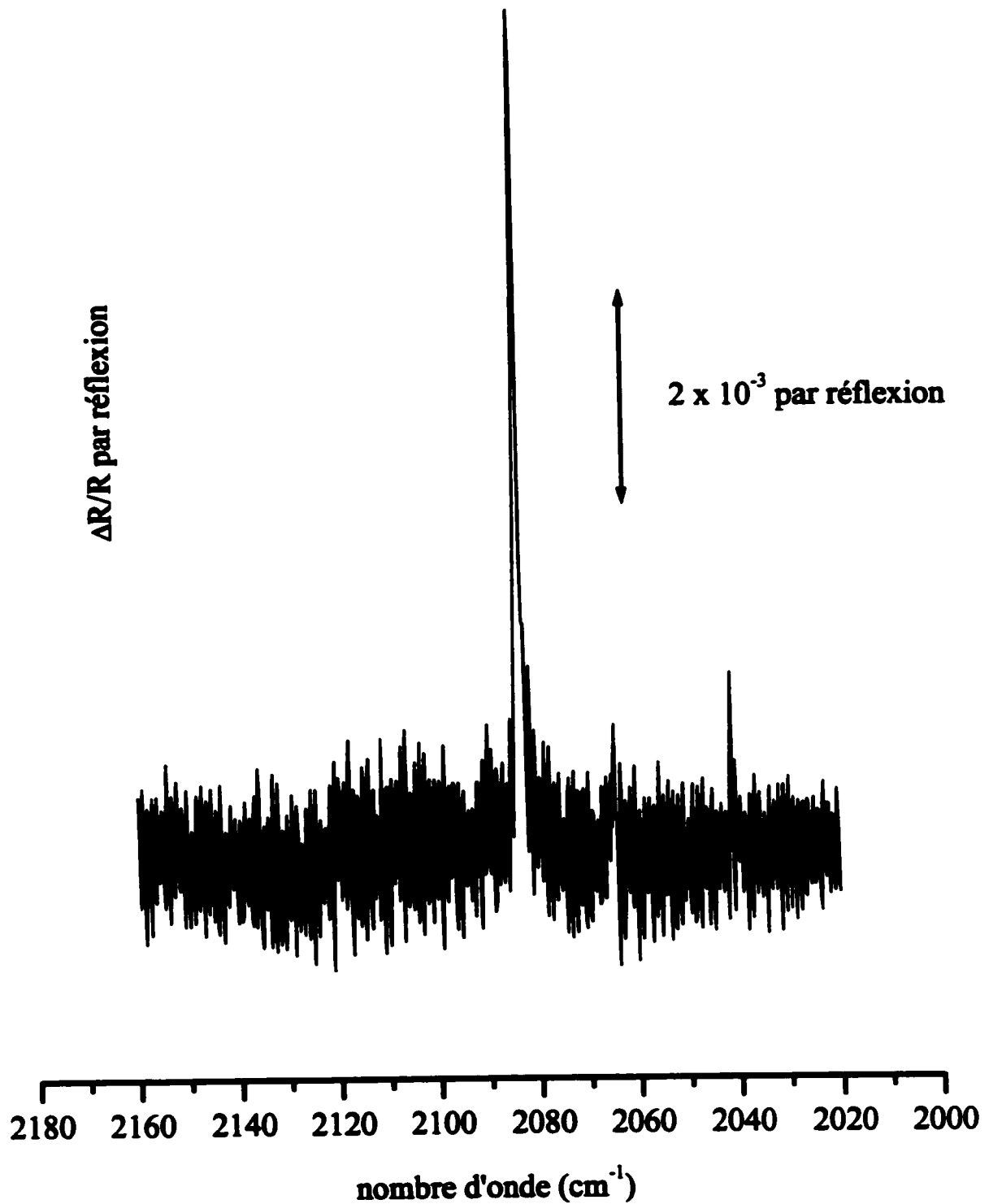


Figure 4.4: Disparition du lien Si-H lors de l'alkylation avec le 1-héxadécène réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur D. La largeur de la bande à mi-hauteur est de 0.97cm^{-1}

sur la formation de la monocouche d'alkyles et donc sur l'intensité observée des pics C-H. La disparition du pic Si-H à 2083cm^{-1} n'implique pas nécessairement la disparition du lien Si-H. Le pic des Si-H est un pic très mince et la moindre contamination que ce soit l'alkylation ou l'oxydation de la surface mènent à un élargissement du pic. En solution, il peut se former des liens faibles entre des molécules d'eau et les hydrures qui résultent en un élargissement des bandes jusqu'à 40 cm^{-1} en dépit du fait que la structure des Si-H est connue ne pas varier que ce soit en solution ou sous UHV.⁴ Les variations des intensités des Si-H ne peuvent donc être attribuées exclusivement à une dégradation de la surface de la plaque de silicium.

En résumé, la réflectance par réflexion dans la région de Si-H varie d'une expérience à l'autre. Le pic des Si-H n'étant pas toujours visible dans le spectre de réflectance, on obtient après l'alkylation des spectres de réflectance différentielle qui ne montrent aucun changement. La valeur des changements obtenus expérimentalement dans la réflectance par réflexion varie donc de 0 à 1.4×10^{-2} par réflexion lors de l'alkylation avec le 1-hexadécène.

L'utilisation de la lumière polarisée s et p permet de déterminer l'orientation du lien Si-H à la surface du semi-conducteur. La disparition du pic Si-H lors de l'alkylation de la surface a été enregistrée avec le faisceau infrarouge successivement polarisé s et p. La figure 4.5 a été réalisé lors de l'alkylation de la surface avec le 1-octène en utilisant la méthode B et le semi-conducteur C. En utilisant la surface hydrogénée comme référence, on note sur la figure 4.5 que l'intensité du pic Si-H est de 4 fois plus intense en polarité p

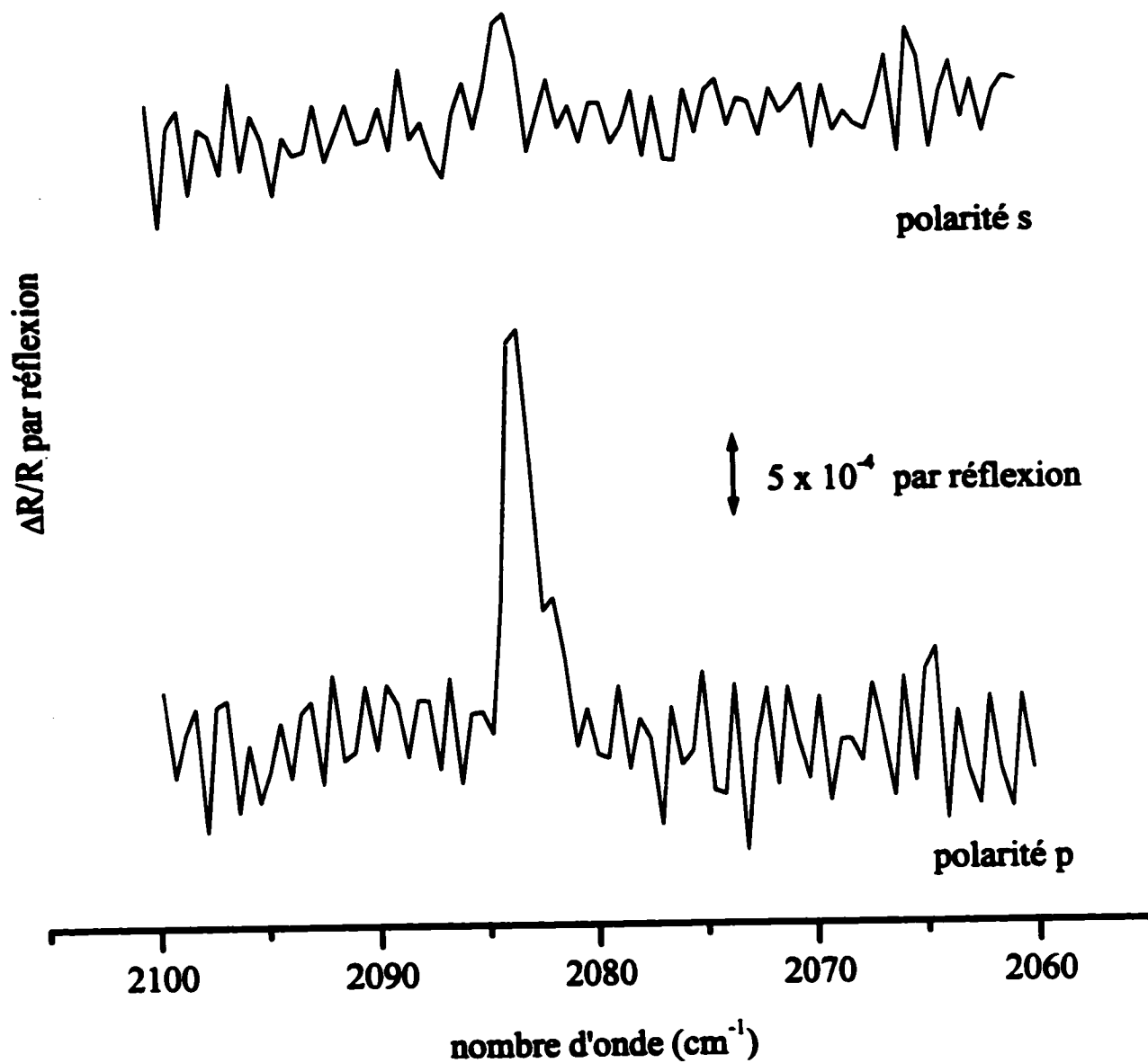


Figure 4.5: Disparition du lien Si-H lors de l'alkylation de la surface avec le 1-octène montré pour la polarité s et p. Ce spectre a été réalisé avec la méthode B avec le semi-conducteur C.

que s. On voit que l'intensité du pic Si-H dans la polarité s est à peine au-dessus du bruit. Ce signal est très faible, indiquant donc une erreur plus grande dans l'intensité. Le rapport des intensités étant au moins 4, on détermine que l'orientation du pic Si-H est perpendiculaire à la surface. La figure 4.6 a été réalisé lors de l'alkylation de la surface avec le 1-hexadécène en utilisant la méthode B et le semi-conducteur D. Le rapport des intensités du pic Si-H est de 5 environ. Les figures 4.5 et 4.6 montrent les spectres polarisés p et s sur la même échelle. La polarité p sonde les modes vibrationnels qui sont parallèles et ceux qui sont perpendiculaires à la surface et la polarité s sonde uniquement les modes parallèles à la surface. Théoriquement le rapport des intensités entre la polarisation p et s devrait être infini pour un dipôle perpendiculaire à la surface et de 1 pour un dipôle parallèle à la surface si on fait l'hypothèse d'une orientation isotropique des dipôles. Les rapports obtenus pour le 1-octène ainsi que le 1-hexadécène indiquent donc une orientation perpendiculaire du lien Si-H par rapport à la surface. Puisque le lien Si-H est perpendiculaire à la surface, son intensité devrait être nulle en polarité s. Le polariseur en position s donne un faisceau qui contient environ 10% de polarité p. La présence d'un pic de réflectance dans la polarité s pourrait être également due à des erreurs expérimentales. Le positionnement du polariseur dans la polarité s ou p ne se fait pas avec une très grande précision ($\pm 2^\circ$).

On voit sur les deux spectres de la figure 4.6 qu'on peut également observer la disparition de plusieurs autres pics. Le seul pic d'intérêt est celui à 2083 cm^{-1} . Les autres pics sont des bandes minces qui sont représentatives d'espèces en phase gazeuse. Les bandes sont assignées à des vapeurs d'eau.

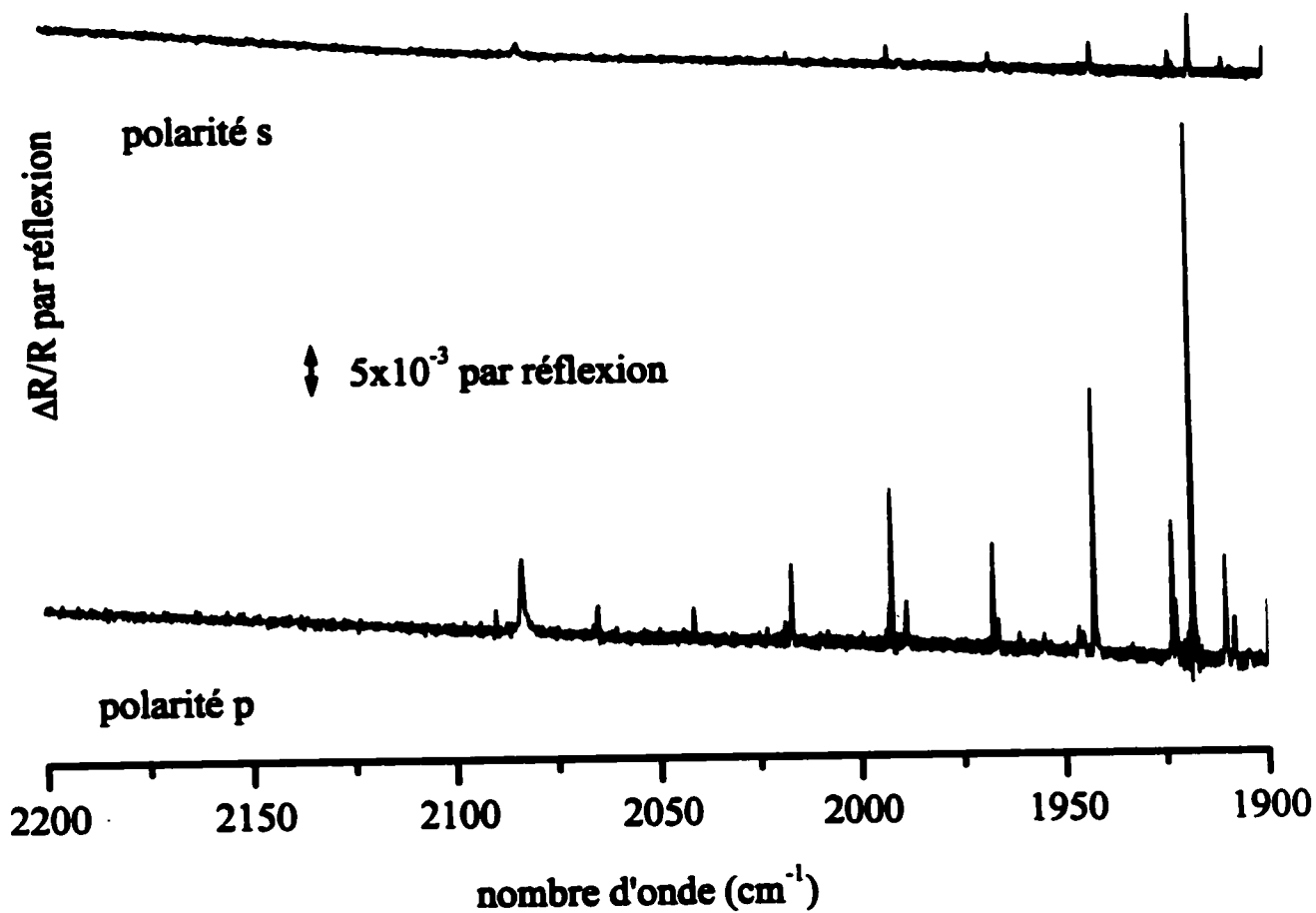


Figure 4.6: Disparition du lien Si-H lors de l'alkylation avec le 1-héxadécène. Ce spectre a été réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur D.

La spectroscopie infrarouge a permis d'observer la formation d'un lien Si-H. La position du pic est comparable aux valeurs publiées.³⁻⁶ L'intensité des pics de réflectance du Si-H est similaire a celles qui sont publiées.^{5, 7-9} Les méthodes de formation d'une surface hydrogénée sont efficaces et permettent d'obtenir une surface de monohydrures qui sert de substrat lors de l'alkylation. L'hydrogénation de la surface est toutefois susceptible aux contaminations et étant donné le caractère imprévisible de l'intensité du pic Si-H, celle-ci n'est pas indicatrice du degré d'hydrogénation de la surface. Ceci rend plus difficile la quantification de l'alkylation par rapport au degré d'hydrogénation.

La spectroscopie vibrationnelle a également permis de déterminer l'orientation du lien Si-H grâce à l'utilisation de la lumière polarisée s et p. Cette orientation perpendiculaire à la surface est en accord avec les études précédentes.^{7,8} La disparition du lien Si-H a été observée lors de l'alkylation avec le 1-octène et le 1-hexadécène. La photodéposition du 1-hexadécène et du 1-octène mènent à la disparition du lien Si-H (voir la section 4.3).

4.3 Photodéposition

Les résultats spectroscopique ex-situ et in-situ de la surface alkylée dans la région des C-H sont présentés. Une analyse de l'orientation des molécules adsorbées est faite pour le 1-hexadécène dans la section 4.3.1. Une analyse de la cinétique d'adsorption est faite dans la section 4.3.2.

4.3.1 Mesures Ex-situ

La formation d'une monocouche alkyle à partir du 1-octène et du 1-hexadécène sera discutée en utilisant la spectroscopie IR ex-situ de la région des modes d'étirements C-H. L'analyse de l'orientation des molécules d'une monocouche formée à partir du 1-hexadécène sera faite à partir des intensités des bandes d'étirement des méthylènes.

Alkylation avec le 1-octène

L'apparition des modes d'étirements C-H est observée lors de l'alkylation de la surface avec le 1-octène dans le spectre de réflectance. Sur la figure 4.7 réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur B, la région des liens C-H montre 3 pics majeurs de réflectance négatifs. La valeur négative des pics indique l'augmentation des bandes C-H par rapport au spectre de référence. Le pic à $2957 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ est assigné aux étirements asymétriques hors du plan pour le groupe méthyle $\nu_s(\text{hp}, \text{CH}_3)$. Le pic à $2925 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ représente les étirements asymétriques des groupes méthylènes $\nu_s(\text{CH}_2)$ et celui à

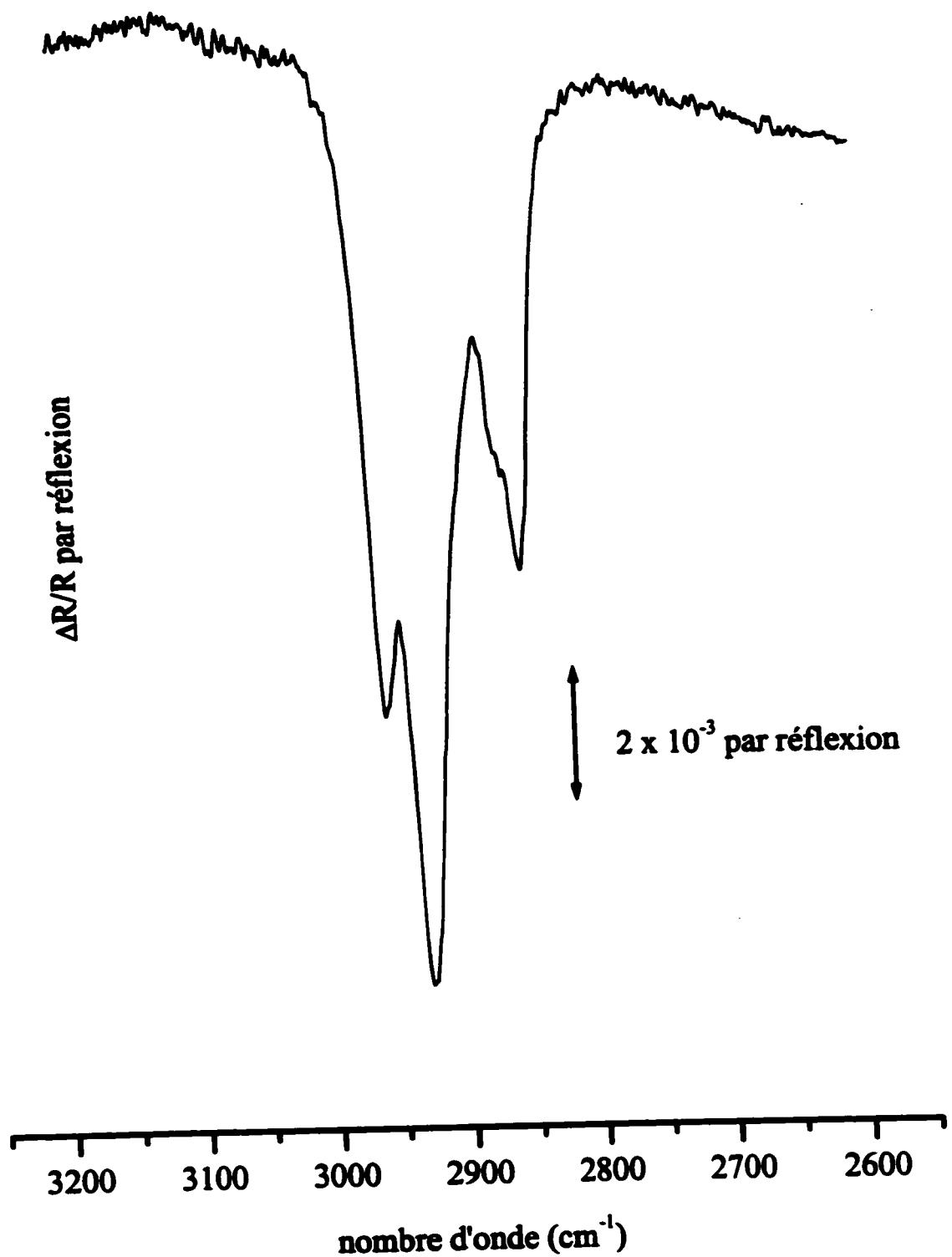


Figure 4.7: Apparition du lien C-H lors de l'alkylation avec le 1-octène. Ce spectre a été réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur B.

$2853 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, les étirements symétriques des groupes méthylènes $\nu_s(\text{CH}_2)$. Le pic le plus intense est celui des $\nu_s(\text{CH}_2)$, suivi des étirements $\nu_s(\text{hp}, \text{CH}_3)$ et ensuite des $\nu_s(\text{CH}_2)$. L'apparence du spectre obtenu est comparable aux valeurs publiées pour des chaînes alkyles de longueur comparable.^{6,10} L'intensité relative des pics $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$ est également similaire aux valeurs publiées^{6,10}.

La position des pics observés lors de l'alkylation avec le 1-octène est en accord avec les positions rapportées par Porter pour les alcanethiols adsorbés sur l'or, en tenant compte de l'erreur expérimentale.¹¹ On utilise les monocouches déposées sur l'or comme référence puisque l'environnement autour des chaînes alkyles est bien caractérisé. Les nombres d'ondes varient selon que l'environnement varie de cristallin à liquide. Pour un environnement cristallin, les nombres d'ondes des étirements C-H sont plus bas que pour un environnement liquide. Le mode $\nu_s(\text{hp}, \text{CH}_3)$ n'est pas observé par Porter pour une monocouche d'alcanethiols sur l'or, le rapport du signal au bruit de fond étant trop petit. Il rapporte des valeurs de 2956 et 2957 cm^{-1} dans la phase cristalline et liquide respectivement. Ces nombres d'ondes correspondent aux valeurs observées sur le silicium alkylé avec le 1-octène. Porter observe à 2965 ou 2966 cm^{-1} , dépendant de la longueur de la chaîne utilisée, les étirements asymétriques dans le plan du groupe méthyle pour les alcanethiols adsorbés sur l'or. Ceux-ci ne sont pas observés pour le 1-octène adsorbé sur le Si(111). Les résonances de Fermi des groupes méthyles ne sont pas observées par Porter pour les phases cristallines et liquides car elles sont camouflées par le pic d'absorption des méthylènes mais visibles pour les alcanethiols sur l'or. Expérimentalement ces bandes ne sont pas observées pour le Si(111) alkylé. Cependant à

$2872 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, on voit un épaulement qui pourrait être assigné à une des résonances de Fermi du groupe méthyle $\nu_s(\text{RF}, \text{CH}_3)$. La valeur des nombres d'ondes des résonances de Fermi rapportées par Porter sont de $2937\text{-}9$ et $2878\text{-}9 \text{ cm}^{-1}$ pour les alcanethiols adsorbés sur l'or. Porter rapporte également des valeurs variant de 2918 à 2924 cm^{-1} pour les $\nu_s(\text{CH}_2)$ des alcanethiols. Les $\nu_s(\text{CH}_2)$ des alcanethiols varient des 2851 cm^{-1} pour un solide à 2855 cm^{-1} pour un liquide.¹¹

Les $\nu_s(\text{CH}_2)$ sont rapportés à 2921 cm^{-1} pour une chaîne de 1-octène sur le Si(111) par Chidsey.¹⁰ Cette valeur est plus petite que celle obtenue expérimentalement signifiant que la monocouche obtenue expérimentalement est plus désorganisée que celle obtenue par Chidsey. Les différences pourraient être expliquées par les orientations des chaînes alkyles par rapport à la surface et l'orientation des groupes méthylènes entre eux, chaîne toute trans ou non. La monocouche d'alkyles formée à partir du 1-octène sur le Si(111) serait plus désordonnée qu'une monocouche d'alcanethiols sur l'or. Ce serait une monocouche "liquide".

Alkylation avec le 1-hexadécène

Le spectre de la figure 4.8 a été réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur C lors de l'alkylation de la surface avec le 1-hexadécène. L'intensité relative des pics de réflectance est différente de celle obtenue lors de l'alkylation avec le 1-octène.

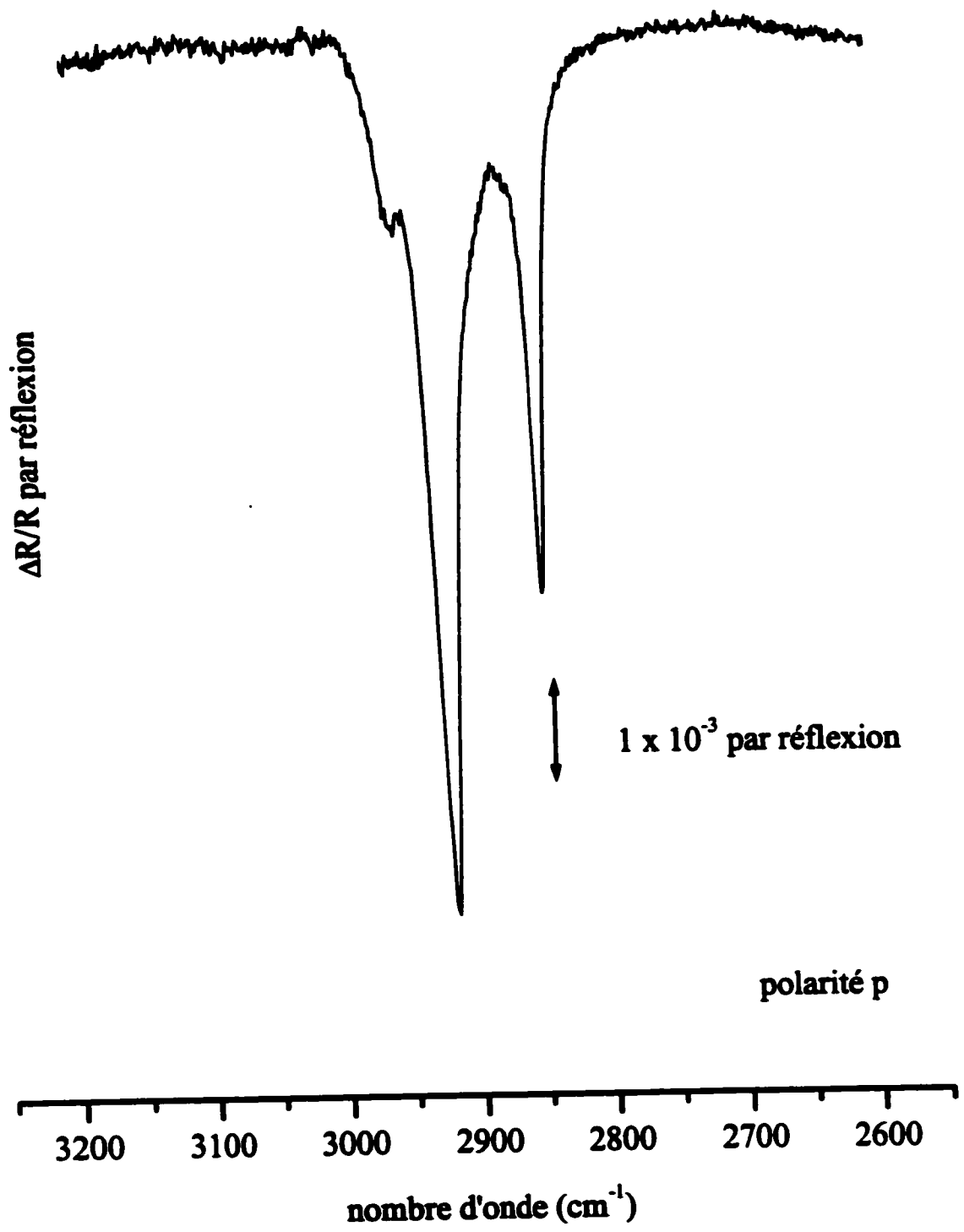


Figure 4.8: Apparition du lien C-H lors de l'alkylation avec le 1-héxadécène. Ce spectre a été réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur C.

L'intensité relative des pics de réflectance pour les méthylènes est similaire à la valeur publiée pour le 1-octadécène.¹² Le pic le plus intense est celui des $\nu_s(\text{CH}_2)$, suivi des $\nu_a(\text{CH}_2)$ et finalement $\nu_a(\text{hp}, \text{CH}_3)$. Ce dernier pic est à peine visible dans la plupart des spectres ex-situ lors de l'alkylation avec le 1-hexadécène. La position des pics de réflectance est de $2923 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pour les $\nu_s(\text{CH}_2)$ et de $2852 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pour les $\nu_a(\text{CH}_2)$ pour 9 essais. Des temps d'irradiation variant de 30 minutes à 4 heures n'influencent pas la position des pics. Le $\nu_s(\text{CH}_2)$ est rapporté à $2923.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour le 1-octadécène et $\nu_a(\text{CH}_2)$ est rapporté à $2852.6 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ par Chidsey et al..¹² Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour le 1-hexadécène avec la polarité p. Cependant, Chidsey et al. rapportent une valeur de 2917 cm^{-1} pour $\nu_s(\text{CH}_2)$ pour une chaîne de 1-octadécène déposée sur le Si(111) après une illumination de 2 heures dans une publication subséquente.¹⁰ Ceci signifie qu'il a obtenu une monocouche plus organisée subséquentement, nos valeurs expérimentales indiqueraient donc une monocouche plus liquide puisqu'en accord avec ses premières valeurs.

Les pics sont plus minces sur la figure 4.8 que sur la figure 4.7. La monocouche formée avec le 1-hexadécène est plus homogène que celle avec le 1-octène. Les nombres d'ondes des bandes de réflectance des $\nu_s(\text{CH}_2)$ et des $\nu_a(\text{CH}_2)$ sont à plus petit nombre d'ondes pour le 1-hexadécène que pour le 1-octène. On peut dire que ceci indique que la monocouche formée par le 1-hexadécène telle que montrée sur la figure 4.8 est plus cristalline que la monocouche formée avec le 1-octène de la figure 4.7. La plus longue chaîne du 1-hexadécène contribue à former une monocouche plus cristalline qu'avec le 1-octène. L'intensité des bandes de réflectance du $\nu_s(\text{CH}_2)$ est moindre pour la

monocouche formée avec le 1-hexadécène qu'avec le 1-octène. Le 1-hexadécène contient plus de groupes méthylènes que le 1-octène et la monocouche formée est plus cristalline et homogène, l'intensité moindre indiquerait une orientation plus verticale des molécules de 1-hexadécène à la surface du silicium.

Orientation de la monocouche alkyle formée avec le 1-hexadécène

L'orientation d'une monocouche alkyle par rapport à la surface sera faite à partir de l'étude de l'intensité des bandes d'étirement C-H. Des mesures infrarouges avec le faisceau polarisé s et p ont été prises lors de l'alkylation avec le 1-octène et avec le 1-hexadécène. Les figures 4.9 et 4.10 démontrent le rapport d'intensité entre les spectres qui sont obtenus avec la polarité p et ceux avec la polarité s. Ces spectres sont présentés sur la même échelle.

La figure 4.9 montre les spectres de réflectance de l'apparition des modes d'étirements C-H lors de l'alkylation de la surface avec le 1-octène pour les polarités s et p. Le spectre de référence est la surface terminée par des hydrogènes et le spectre final est celui de la surface alkylée. L'intensité relative est calculée en soustrayant l'intensité de la ligne de base de l'intensité du pic des $\nu_s(\text{CH}_2)$. Le rapport des intensités relatives, I_s/I_p du pic des étirements des méthylènes asymétriques, à 2926 cm^{-1} , est de 0.8.

La figure 4.10 montre les spectres de réflectance de l'apparition du mode d'étirement C-H lors de l'alkylation de la surface avec le 1-hexadécène pour les polarités s et p. Le

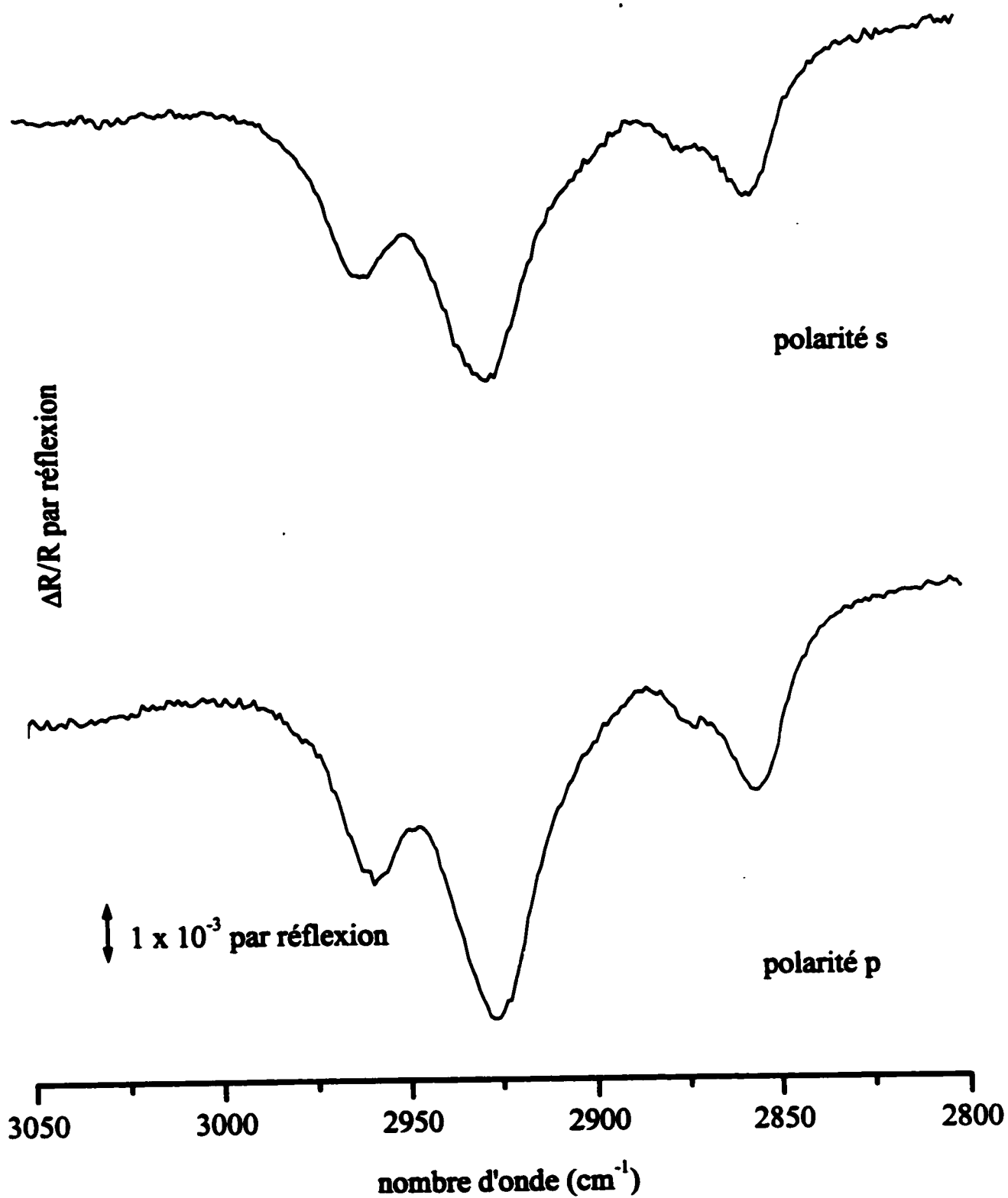


Figure 4.9: Apparition du lien C-H lors de l'alkylation avec le 1-octène. Ce spectre a été réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur C.

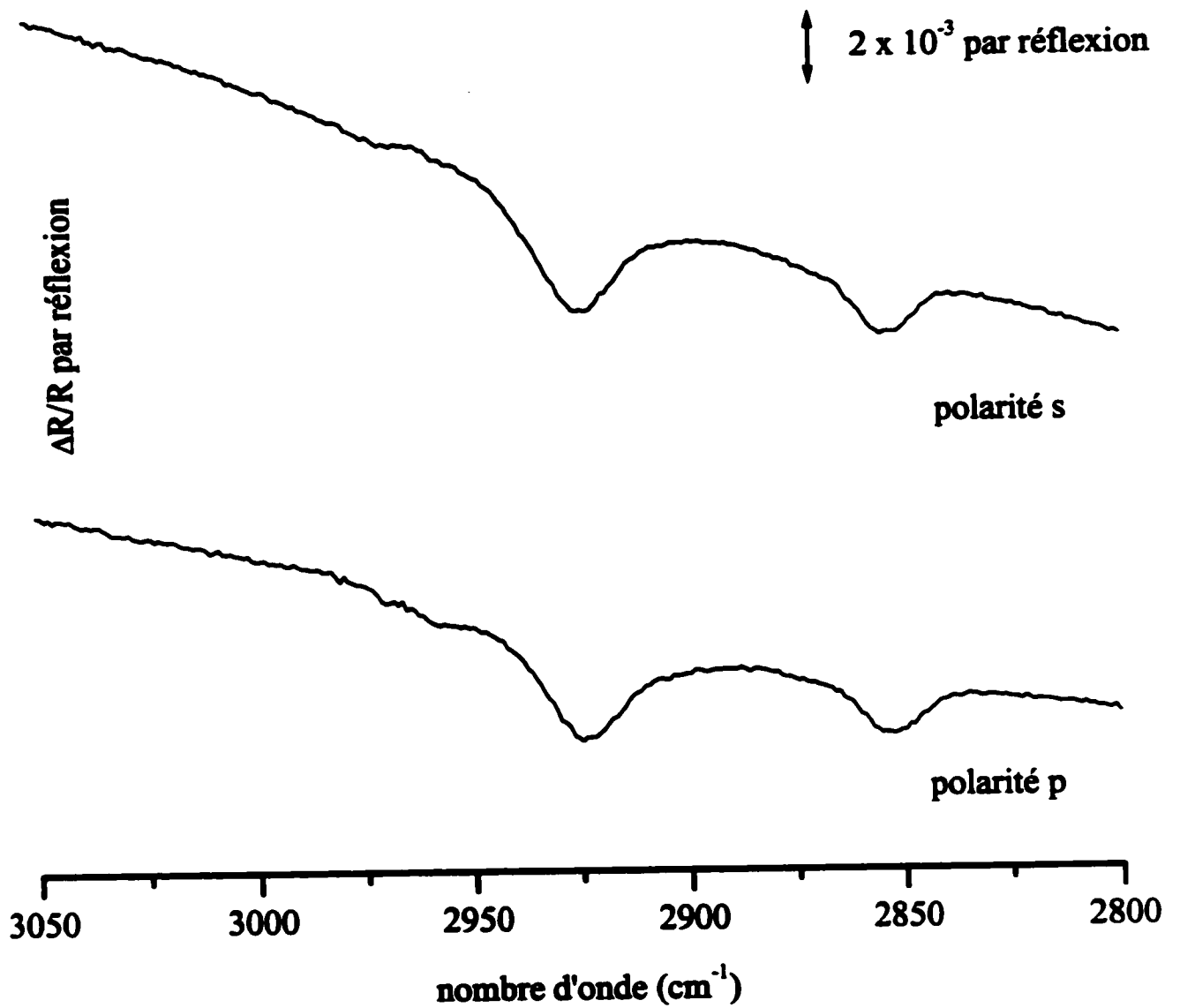


Figure 4.10: Apparition du lien C-H lors de l'alkylation de la surface avec le 1-héxadécène. Ce spectre a été réalisé avec la méthode B et le semi-conducteur D.

rapport des intensités relatives, I_s/I_p , du pic des étirements des méthylènes asymétriques est de 0.9. La moyenne de mesures I_s/I_p , obtenue pour 3 essais est de 0.83 ± 0.08 .

Pour obtenir l'orientation des molécules adsorbées sur la surface du Si(111), on doit utiliser les spectres d'absorbance. Le rapport dichroïque est calculé à partir de l'intensité des modes d'étirements asymétriques et symétriques des méthylènes pour 3 essais à l'aide de l'équation 2.18 et on obtient des valeurs de 0.90 ± 0.15 et de 0.96 ± 0.04 respectivement en utilisant les valeurs de E^2 calculées pour un modèle à trois couches. Ceci nous donne des valeurs de ϕ_a qui varie de 45° à 72° et ϕ_s qui varie de 57° à 65° où ϕ_s et ϕ_a sont les angles d'inclinaison du dipôle des $\nu_s(\text{CH}_2)$ et des $\nu_a(\text{CH}_2)$ par rapport à la normale. Une petite variation de D, si on considère que l'erreur sur D est assez grande entraîne une grande variation dans l'angle calculé. L'erreur sur D pour chaque essai est de l'ordre de 2% ce qui est moins que l'écart-type pour 3 essais, ce qui indique que la variation de la valeur de D n'est pas déterminée par l'incertitude sur les mesures. La valeur du rapport dichroïque varie donc sensiblement d'une expérience à l'autre pour les étirements asymétriques des méthylènes. Ceci indique que la chaîne alkyle ne possède pas exactement la même orientation par rapport à la surface d'une fois à l'autre. En utilisant un modèle à deux couches, on obtient que ϕ varie de 65° à 80° . L'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire par rapport à une normale avec la surface varie donc de 10° à 25° pour ce modèle. Si on utilise le modèle à trois couches on voit en utilisant la figure 2.5 que l'angle d'inclinaison du moment dipolaire ϕ varierait entre 45° et 72° . Selon ce modèle, l'axe moléculaire aurait un angle de 18° à 45° avec la normale à la surface.

L'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface varie donc beaucoup selon le modèle que l'on prend. Chidsey obtient des rapports dichroïques de 0.85 et 0.88 pour les $\nu_a(\text{CH}_2)$ et les $\nu_s(\text{CH}_2)$ pour l'octodécène sur le Si(111). Ceci lui permet de calculer un angle d'inclinaison de 58° pour l'axe moléculaire par rapport à z en utilisant l'équation suivante: $\sin^2(\varphi - 90^\circ) = 1 - \cos^2 \varphi_a - \cos^2 \varphi_s$.¹² Il utilise un modèle à 3 couches, mais une méthode de calcul différente pour obtenir une valeur moyenne de l'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire avec les valeurs de D obtenues pour les $\nu_a(\text{CH}_2)$ et les $\nu_s(\text{CH}_2)$. En remplaçant nos valeurs expérimentales dans l'équation utilisée par Chidsey, on obtient $\varphi = 38^\circ$. Cette méthode donne une plus grande inclinaison φ , que celle calculée pour le 1-hexadécène avec une valeur légèrement supérieure de D. On voit que pour des valeurs de D qui sont de 0.85 et 0.88 on obtient un angle d'inclinaison de 58° et que celui-ci baisse à 38° quand D passe à 0.9 et 0.96.

Ulman a également calculé l'orientation par rapport à la surface du Si de molécules de phénoxy trichlorosilanes $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{SiCl}_3$ avec 1. $m=8$, $n=11$, 2. $m=8$, $n=4$, 3. $m=4$, $n=8$, 4. $m=1$, $n=11$.¹³ L'angle d'inclinaison de l'axe moléculaire de ces molécules par rapport à la surface du Si varie de 22° à 42° .¹³ Ceci est comparable à ce qui est obtenu expérimentalement pour le 1-hexadécène sur le Si(111).

On voit sur les figures 2.4 et 2.5 que plus la valeur de D est proche de 1 ou 0, la moindre variation entraîne un plus grand changement dans l'angle calculé entre le moment dipolaire et la normale. La valeur de D varie de 0.3 à 1.1 pour un modèle à 2 couches et de 0.75 à 1.1 pour un modèle à 3 couches. La valeur de 1.1 correspond à une

chaîne qui serait perpendiculaire à la surface et la plus petite valeur correspond à une monocouche plus désorganisée. La valeur calculée de 0.9 place l'orientation de l'axe moléculaire plus perpendiculaire par rapport à la surface pour un modèle à 2 couches que pour un modèle à 3 couches. Ceci démontre les limites des modèles proposés pour calculer l'orientation des molécules qui forment la monocouche par rapport à la surface.

Angle azimutal

Le rapport des absorbances dans la polarité s pour les étirements asymétriques et symétriques des méthylènes est égal à 1.8 ± 0.3 pour 3 essais. On obtient donc en remplaçant dans l'équation 2.19, $1.8/1.5=1.2 = \cos^2 \omega / \cos^2(\omega+90^\circ)$. On obtient une valeur de ω égale à 42.5° . La figure 4.11 schématise les résultats obtenus pour l'orientation de molécules de 1-hexadécène adsorbées sur le Si(111).

Les angles de torsion γ sont calculés par Chidsey pour le 1-octadécène adsorbé sur le Si(111).¹² La valeur de l'angle de torsion obtenue est de 58° pour une monocouche qui avait un angle d'inclinaison de l'axe moléculaire de 55° . Il utilise une équation qui relie l'angle d'inclinaison des molécules adsorbées avec l'angle de torsion, $\cos \gamma = \cos \phi / \sin(90^\circ - \phi)$. On obtiendrait $\gamma = 44^\circ$ avec les résultats expérimentaux du 1-hexadécène.

On obtient à l'aide de la spectroscopie infrarouge par réflexion interne des spectres de la monocouche de 1-octène et de 1-hexadécène qui sont similaires à ceux

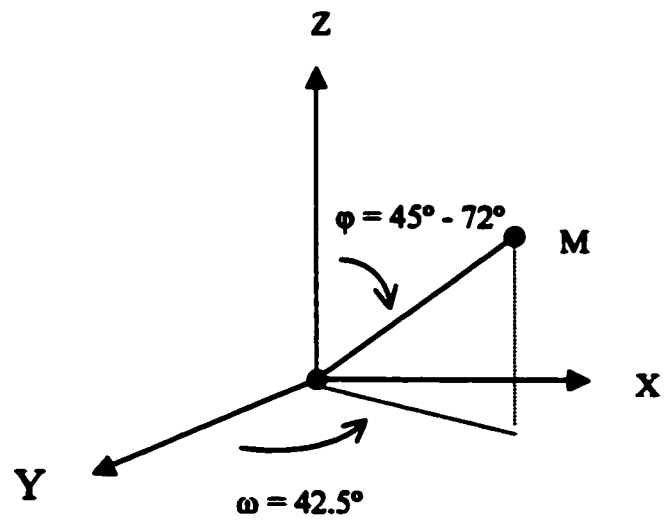


Figure 4.11: Orientation du moment dipolaire en fonction de l'angle d'inclinaison φ et de l'angle azimutal ω .

publiés pour des molécules de longueurs comparables. L'orientation de la monocouche formée de 1-hexadécène est déterminée à partir des intensités des bandes des $\nu_s(\text{CH}_2)$ et des $\nu_a(\text{CH}_2)$ dans les polarités s et p. On obtient que les molécules de 1-hexadécène qui forment une monocouche à la surface du silicium ont une inclinaison de 18 à 45° par rapport à une normale à la surface.

4.3.2 Mesures in-situ

La cinétique de l'adsorption du 1-héxadécène à la surface du Si(111) lors de l'irradiation UV est examinée à l'aide de la spectrométrie infrarouge en suivant le changement dans les intensités des bandes d'étirements C-H avec le temps d'irradiation UV. Ceci est fait pour déterminer le mécanisme de photodéposition des alcènes sur la surface Si(111).

Les mesures in-situ ont été réalisées avec le 1-hexadécène selon la méthode expérimentale décrite dans la section 2.3.3. Les spectres sont enregistrés pendant une période d'une quarantaine de minutes à la fréquence de 1 spectre toutes les 85 ou 86 secondes environ. Une moyenne de 100 balayages par spectre est utilisée car c'est le minimum pour obtenir un rapport du signal /bruit de fond acceptable.

Ces spectres permettent de suivre la progression de l'alkylation de la surface en suivant les changements dans l'intensité IR des modes d'étirements. La première différence notable avec les spectres ex-situ enregistrés dans la même région est

l'élargissement des bandes des C-H. Ceci est du à l'interaction des molécules adsorbées avec le solvant. La spectrométrie par réflexion interne permet de sonder quelques centaines de nanomètres au-dessus de la surface du semi-conducteur.¹⁴ L'intensité des bandes est donc augmentée par rapport au spectre ex-situ due à la présence d'une plus grande quantité de liens C-H dans le volume sondé. Cette couche de solvant au-dessus de la surface est isotropique (c. à-d. désordonnée), c'est ce qui mène également à l'élargissement des bandes.

Des spectres ont été enregistrés pendant 40 minutes avec la surface hydrogénée recouverte d'une couche d'alcènes sans allumer la lampe UV. Ceci a pour but de vérifier que les augmentations des intensités des étirements C-H sont induites par la radiation UV. On n'observe pas d'augmentation de l'intensité des bandes d'étirements C-H sans illumination. Ceci indique donc que la formation d'une monocouche de 1-hexadécène est un processus de photodéposition et que les réactions qui se produisent dans le noir sont minimales.

Les spectres in-situ observés se divisent en deux catégories, ceux qui présentent des bandes unipolaires et ceux qui ont des bandes bipolaires. Les spectres in-situ ont été enregistrés dans la polarité s et p. La figure 4.12 est représentative de spectres de réflectance in-situ qui présentent des bandes unipolaires. Ces spectres ont été enregistrés avec la polarité p. L'intensité des pics des $\nu_s\text{CH}_2$ et des $\nu_s\text{CH}_2$ augmente avec le temps. La position des pics de réflectance ne change pas avec le temps. On peut donc faire l'hypothèse que l'intensité des bandes de réflectance représente le taux de recouvrement

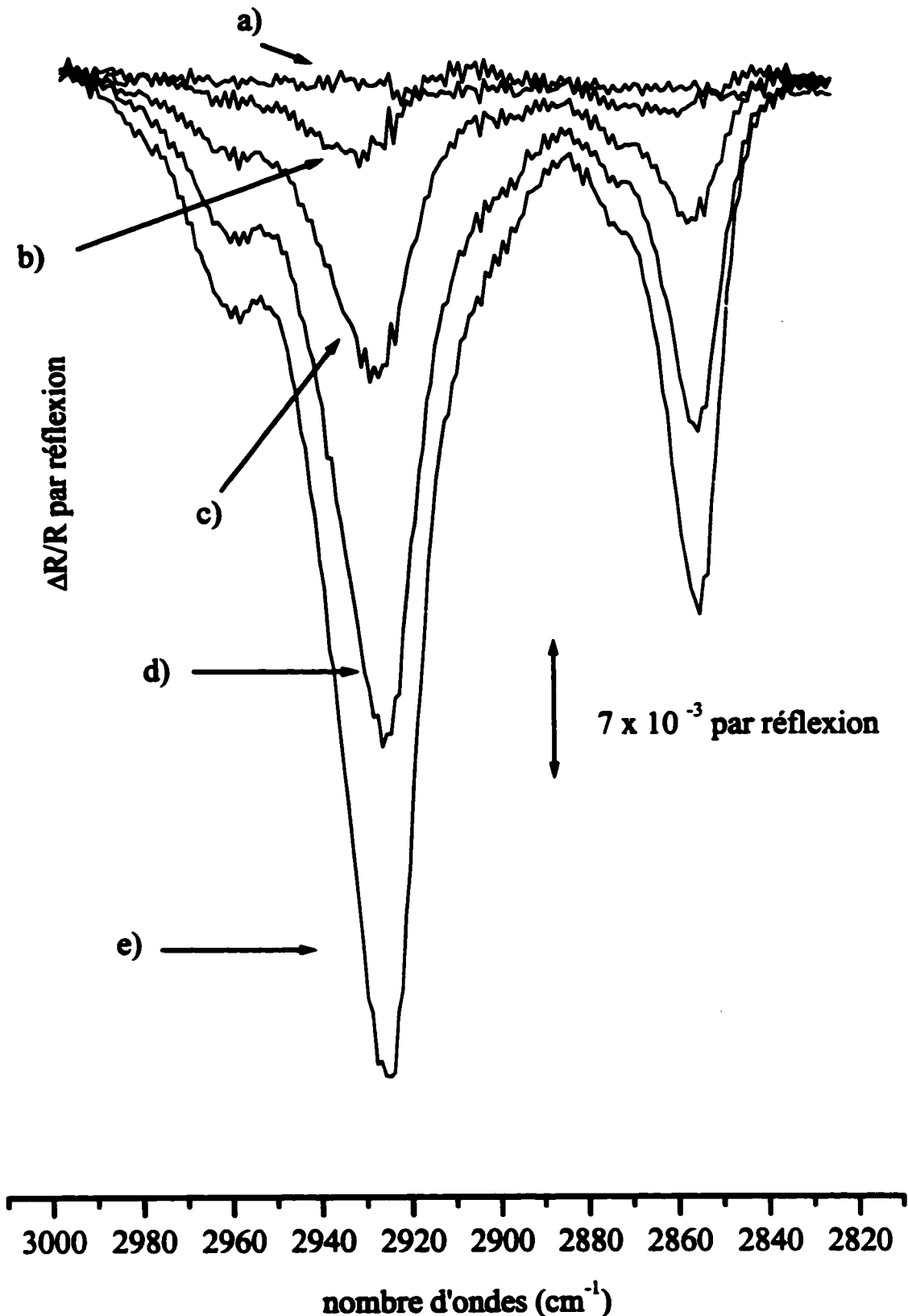


Figure 4.12: Spectres in-situ réalisés avec la méthode B et le semi-conducteur D avec la polarité p. Il y a une progression dans l'intensité des bandes de réflectance unipolaires après différents temps d'exposition. a) 85 s b) 510 s c) 935 s d) 1615 s e) 2465 s.

de la surface. Plus la durée de l'exposition est longue plus la quantité de molécules adsorbées sur le Si(111) augmente et l'intensité des pics de réflectance des $\nu_s\text{CH}_2$ et des $\nu_s\text{CH}_2$ augmente. Ceci est limité par un taux de recouvrement maximal de la surface. L'intensité maximale des bandes de réflectance varie également d'une expérience à l'autre. Ceci indique une variation de l'orientation des molécules qui elle dépend soit de la qualité de l'hydrogénation de la surface, des contaminants et l'oxydation. On observe également que l'intensité maximale des bandes de réflectance in-situ sont plus intenses que l'intensité ex-situ pour la même expérience. Ceci indique qu'il se produirait un réarrangement des molécules d'alcènes dans la couche de solvant au-dessus de la monocouche en formation. C'est ce réarrangement qui contribuerait à augmenter l'intensité du signal pour les mesures in-situ. Les spectres in-situ dans la polarité p qui présentent des bandes de réflectance unipolaires ont des bandes de réflectance pour les $\nu_s\text{CH}_2$ qui ont une intensité de $1.9 (\pm 0.4) \times 10^{-2} \%$ par réflexion en moyenne pour 4 essais.

La figure 4.13 est représentative des spectres de réflectance in-situ qui présentent des bandes bipolaires. Les fréquences des bandes d'adsorption des $\nu_s\text{CH}_2$ et des $\nu_s\text{CH}_2$ changent en fonction du temps. Ceci ne permet pas de faire une analyse cinétique, car l'intensité des bandes ne correspond plus au recouvrement. En effet au fur et à mesure que la réaction progresse la quantité de molécules adsorbées augmente en même temps que l'orientation des molécules à la surface et près de la surface change. Ce changement d'orientation mène à un déplacement des nombres d'ondes des $\nu_s\text{CH}_2$ et des $\nu_s\text{CH}_2$ qui sont progressivement déplacées vers des nombres d'ondes plus grands.

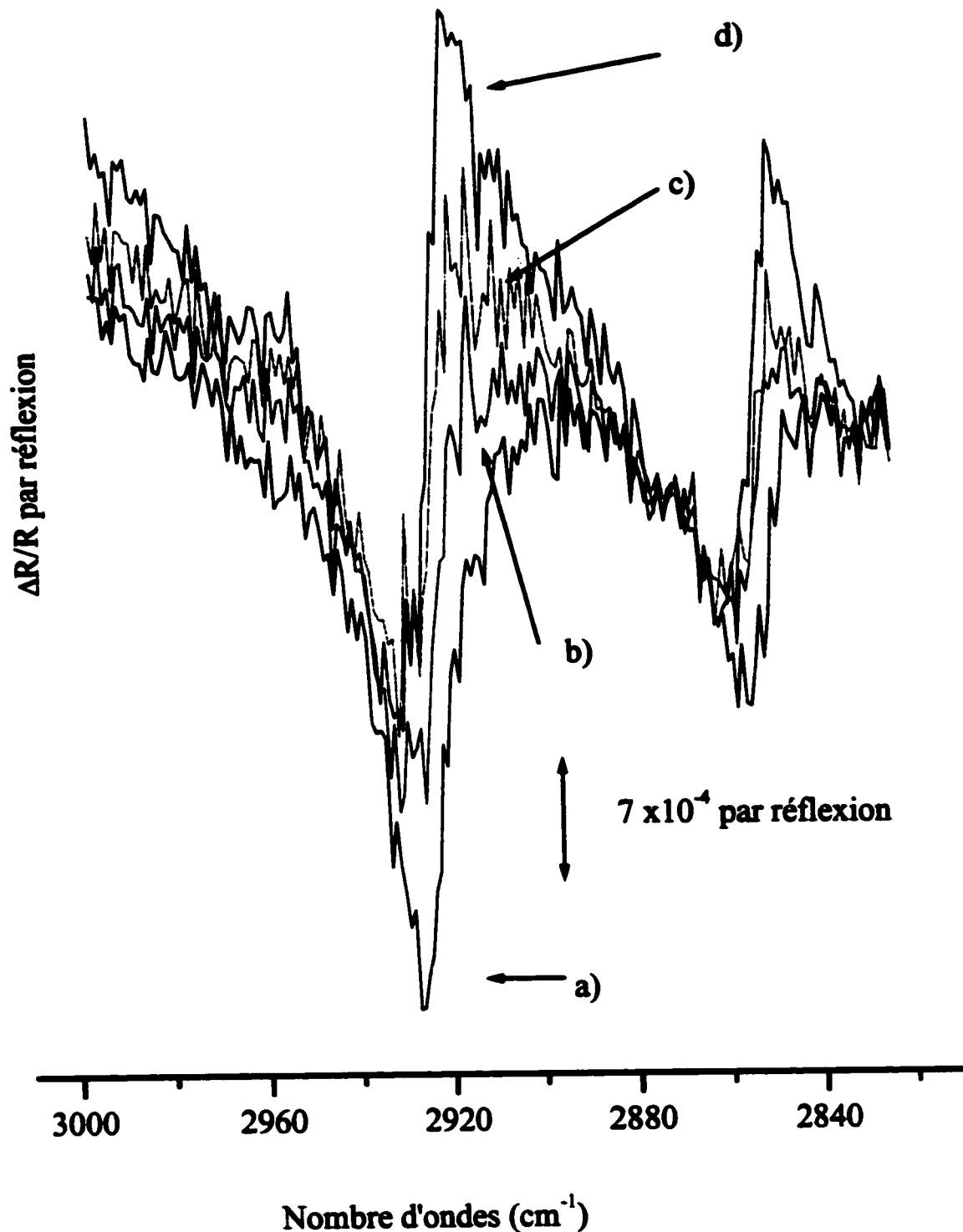


Figure 4.13: Spectres réalisés avec la méthode B et le semi-conducteur C avec la polarité p. Exemple de bandes bipolaires qui montrent une variation avec le temps.
 a) 597 s b) 1022s c) 1617 s d) 3473 s

On peut également observer des spectres qui ont des bandes bipolaires pour les premières 10 minutes et qui ensuite présentent des bandes unipolaires. Un exemple de ceci est représenté dans la figure 4.14. Ceci indiquerait qu'une orientation préférentielle est atteinte après un certain temps et que seul le recouvrement se trouve modifié par la suite.

Les spectres in-situ enregistrés dans la polarité s sont moins intenses que ceux enregistrés dans la polarité p. Le champ électrique s'étend dans la direction de la surface et sonde donc un moins grand volume d'alcènes que la polarité p où le champ électrique s'étend dans la direction perpendiculaire à la surface. La plus faible intensité en moyenne de ces spectres rendent une analyse cinétique plus difficile due à l'incertitude trop grande sur les variations de l'intensité.

On peut procéder à l'analyse cinétique de l'adsorption du 1-hexadécène sur le Si(111) hydrogéné induit par la lumière UV. L'analyse cinétique est faite à partir du pic le plus intense soit $\nu_{\text{a}}\text{CH}_2$ des spectres qui présentent des bandes unipolaires dans la polarité p. L'intensité de ce pic relative à une ligne de base est calculée dans les spectres de réflectance. Les intensités des $\nu_{\text{a}}\text{CH}_2$ pour les spectres de réflectance à différents temps d'exposition sont normalisées par rapport à l'intensité maximale. Ces intensités représentent le taux de recouvrement de la surface. On calcule la constante de vitesse de formation de la monocouche en utilisant le changement du recouvrement en fonction du temps. On utilise trois modèles pour décrire la croissance d'une monocouche en fonction du taux de recouvrement de la surface. Les hypothèses que l'on doit faire pour

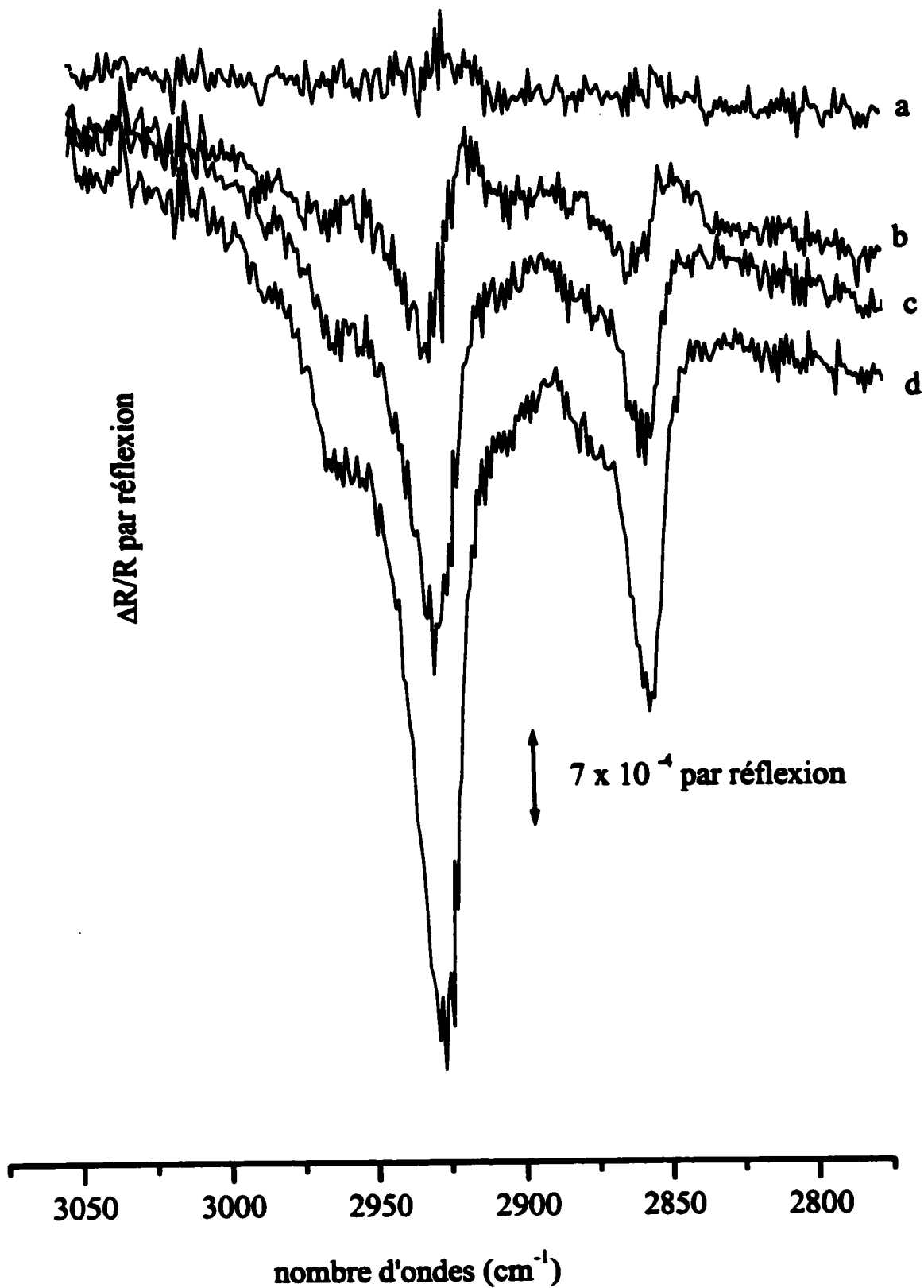


Figure 4.14: Spectres réalisés avec la méthode B et le semi-conducteur D dans la polarité p. On voit la progression de bandes bipolaires vers des bandes unipolaires avec le temps. a) 85 s b) 425 s c) 935 s d) 1360 s

utiliser ces modèles sont que la surface de départ est totalement hydrogénée et que l'intensité des $v_s \text{CH}_2$ est proportionnelle au taux de recouvrement de la monocouche. Les modèles décrivent dans la forme sous laquelle ils sont exprimés, la décroissance du taux de surface non-recouverte à mesure que la monocouche se forme. Le premier modèle proposé est représentatif d'une adsorption de molécules à la surface qui se fait de façon aléatoire.¹⁵ C'est le modèle de Langmuir.

$$(1 - I_{\text{normalisée}}) \propto e^{-Kt} \quad (4.1)$$

L'adsorption se fait rapidement au début pour ensuite se stabiliser.

Le deuxième et le troisième modèles sont des décroissances qui seraient représentatives d'une adsorption qui se ferait à partir d'îlots. L'adsorption initiale selon ces modèles se ferait sur des sites spécifiques (de nucléation) et la croissance de la monocouche se ferait de façon circulaire à partir de ces sites. Ceci est similaire à une réaction radicalaire en chaîne.¹⁶ La différence étant que la croissance d'une monocouche par une réaction radicalaire en chaîne se ferait de façon aléatoire à partir des centres de nucléation alors que les modèles proposent une croissance circulaire. La croissance du nombre de sites de nucléation est représentée par une équation du premier ordre,¹⁷

$$M(t) = M_0 [1 - \exp(-k_n t)] \quad (4.2)$$

où $M(t)$ est le nombre de sites de nucléation au temps t , M_0 est le nombre de sites réactifs et k_n est la constante de vitesse pour la formation de centres de nucléation. On a deux cas distincts, si $k_n t \gg 1$, c'est une nucléation instantanée, la formation de centres de nucléation est rapide et si $k_n t \ll 1$, c'est une nucléation progressive et le nombre de centres de nucléation est petit par rapport au nombre de sites réactifs en tout temps.¹⁷ Ces modèles

cinétiques font l'hypothèse que l'adsorption de nouvelles molécules se fait sur les pourtours d'îlots circulaires.¹⁷

$$\frac{dN(t)}{dt} = 2\pi kr(t) \quad (4.3)$$

où $N(t)$ est le nombre de molécules dans un îlot, $r(t)$ est le rayon au temps t d'un îlot et k la constante de vitesse pour la réaction d'adsorption. Les modèles proposés pour une adsorption à partir de centre de nucléation sont

$$(1 - I_{\text{normalisée}}) \propto e^{-K t^2} \quad \text{décroissance instantanée} \quad (4.4)$$

$$\text{et } (1 - I_{\text{normalisée}}) \propto e^{-K t^3} \quad \text{décroissance progressive} \quad (4.5)$$

L'adsorption se fait plus lentement au début qu'avec le modèle de Langmuir car il faut que des centres de nucléation soient créés. La décroissance par rapport à t^2 est dite instantanée,¹⁸ ceci est compatible avec la croissance d'une monocouche qui se ferait sur quelques sites de nucléation présents dès le départ et qui croissent rapidement. La croissance de la monocouche se ferait à partir de ces sites. La décroissance par rapport à t^3 est dite progressive.¹⁸ Ceci est compatible avec la formation de la monocouche à partir de sites de nucléation en même temps que des nouveaux sites de nucléation se forment.

Le nombre d'expériences in-situ effectuées étant limité, tous les résultats des lissages des spectres qui présentent des bandes unipolaires sont présentés. Les différentes expériences seront numérotées de Essai 1 à Essai 4. On utilise $(1 - I_{\text{normalisée}})$ pour représenter le taux de la surface qui n'est pas recouvert par une monocouche. On utilise les équations 4.1, 4.4 et 4.5 pour vérifier quel modèle pourrait s'appliquer aux

résultats expérimentaux. Le taux de recouvrement que l'on utilise n'a pas été calibré, on fait l'hypothèse que le recouvrement sera maximal à temps infini.

La progression dans le temps de l'intensité des bandes $\nu_s\text{CH}_2$ pour l'essai 1 est représentée dans la figure 4.15. Les spectres dont les intensités sont tirées, ont été réalisés avec la méthode B et le semi-conducteur D. Ces spectres sont données en partie dans la figure 4.12. Les carrés représentent les valeurs expérimentales et la ligne pleine représente un modèle de croissance instantanée par îlots tel que donné par l'équation 4.4. C'est le meilleur modèle. La valeur de K est de $4.4 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-2}$.

La progression dans le temps de l'intensité des bandes $\nu_s\text{CH}_2$ pour l'essai 2 est représentée dans la figure 4.16. Les spectres dont les intensités sont tirées ont été réalisés avec la méthode B et le semi-conducteur D. La ligne pleine qui représente le lissage des points expérimentaux est représentative d'une croissance aléatoire tel que décrite par l'équation 4.1. Le modèle de Langmuir s'applique. La constante de vitesse obtenue est de $9.5 \pm 0.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La progression dans le temps de l'intensité des bandes $\nu_s\text{CH}_2$ pour l'essai 3 est représentée dans la figure 4.17. Les spectres dont les intensités sont tirées, ont été réalisés avec la méthode B et le semi-conducteur D. Le lissage par un modèle de Langmuir (éq. 4.1) et celui par un modèle de croissance instantanée par îlots (éq. 4.4) sont montrés. On observe que ces deux modèles semblent bien représenter les résultats.

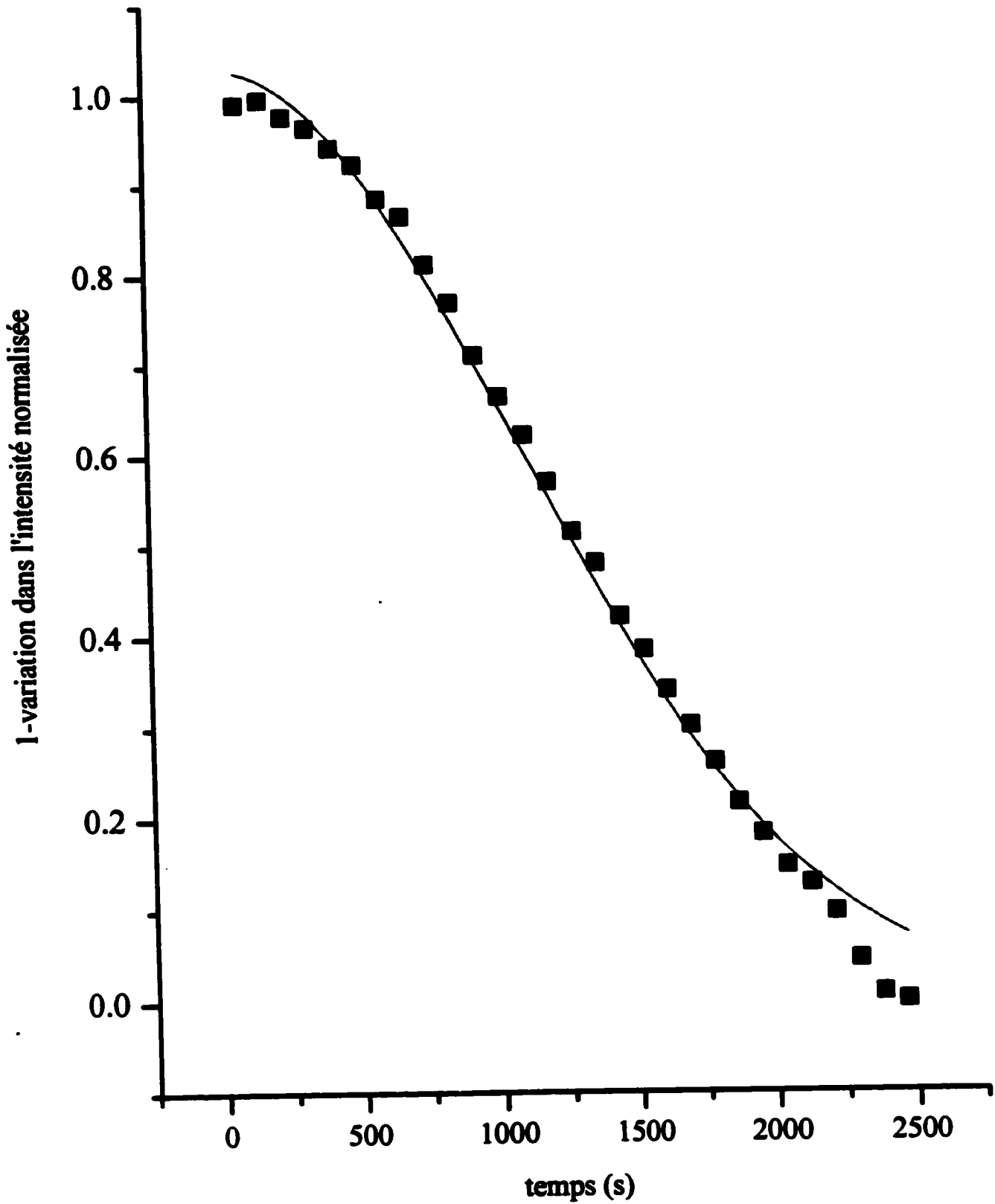


Figure 4.15: Essai 1 Les carrés représentent les variations expérimentales de l'intensité des v_{CH_2} . La ligne pleine représente le modèle de croissance instantanée par filots.



Figure 4.16: Essai 2 Les carrés représentent les variations expérimentales de l'intensité des $\nu_2\text{CH}_2$. La ligne pleine représente le modèle de croissance aléatoire.

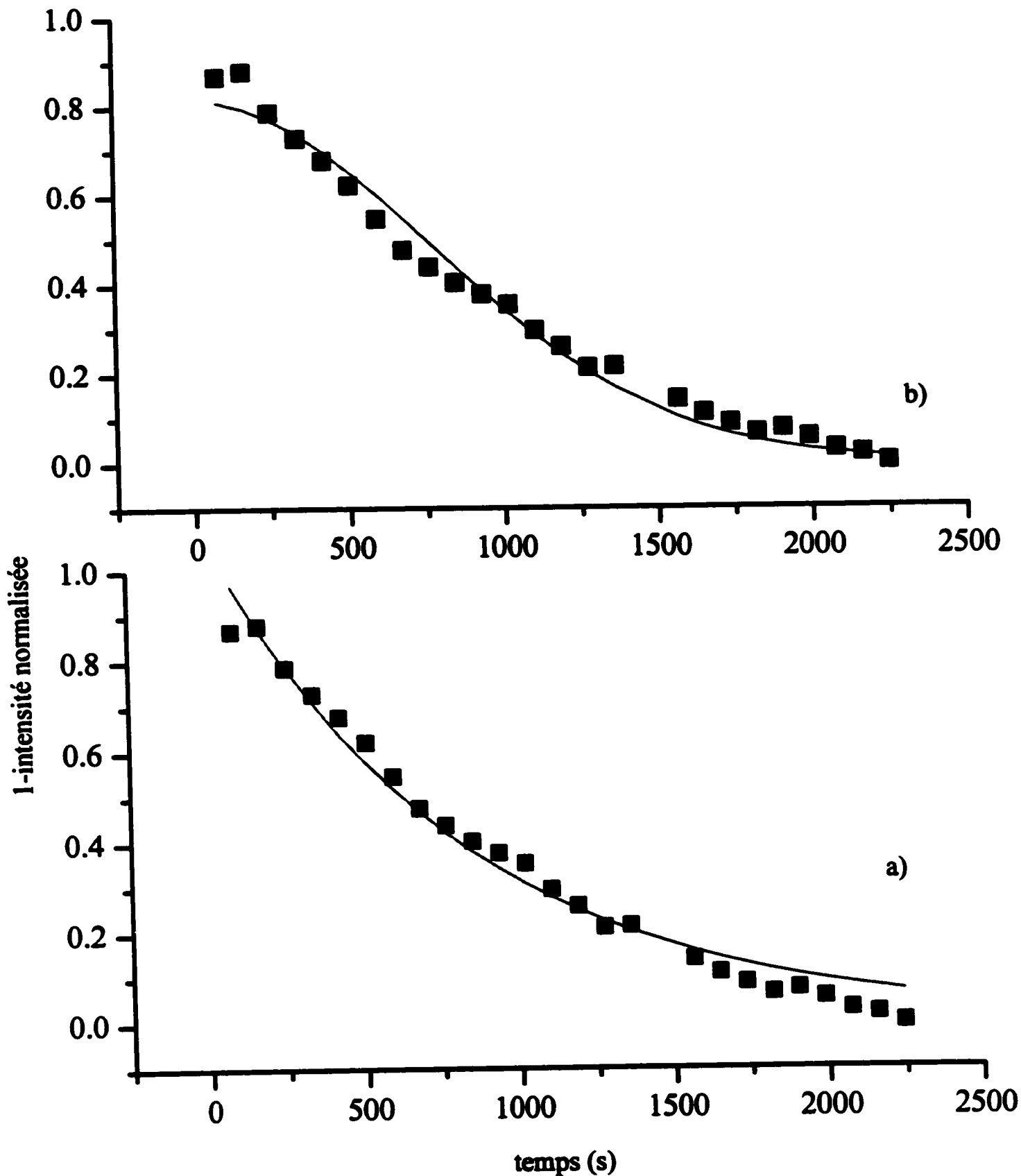


Figure 4.17: Essai 3 Les carrés représentent les variations expérimentales de l'intensité des $\nu_1 \text{CH}_2$. La ligne pleine représente a) le modèle de croissance aléatoire b) le modèle de croissance par îlots instantanée.

Cependant puisque la croissance semble être plus lente au début, on peut penser que l'adsorption suit plutôt le mécanisme de croissance par îlots. La constante de vitesse obtenue pour un mécanisme de croissance aléatoire est de $1.22 \pm 0.05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et de $8.5 \pm 0.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-2}$ pour le modèle de nucléation instantané.

La progression dans le temps de l'intensité des bandes $\nu_{\text{a}}\text{CH}_2$ pour l'essai 4 est représentée dans la figure 4.18. Les spectres dont les intensités sont tirées ont été réalisés avec la méthode B et le semi-conducteur D. La ligne pleine représente le lissage des points expérimentaux avec un modèle de croissance progressif par îlots (éq. 4.5). La constante de vitesse obtenue est de $1.50 \pm 0.05 \times 10^{-10} \text{ s}^{-3}$ pour le modèle progressif.

La spectroscopie infrarouge permet de mesurer la constante de vitesse de l'alkylation de la surface pour les spectres qui présentent des bandes unipolaires dans la polarité p. Certains spectres présentent uniquement des bandes bipolaires et d'autres ont initialement des bandes bipolaires et des bandes unipolaires par la suite. La cinétique est variable et certains résultats peuvent conclure à la formation d'une monocouche à partir d'îlots ce qui serait compatible avec une réaction radicalaire et d'autres résultats indiquent cependant que l'adsorption se ferait de façon aléatoire. Le mécanisme d'absorption procède en deux étapes, soit le bris du lien Si-H et la formation d'un lien Si-C. La constante de vitesse que l'on calcule sera celle de l'étape la plus lente. Le modèle de croissance par îlots est le plus représentatif des résultats expérimentaux et serait compatible avec l'hypothèse d'une réaction radicalaire en chaîne tel que proposé par

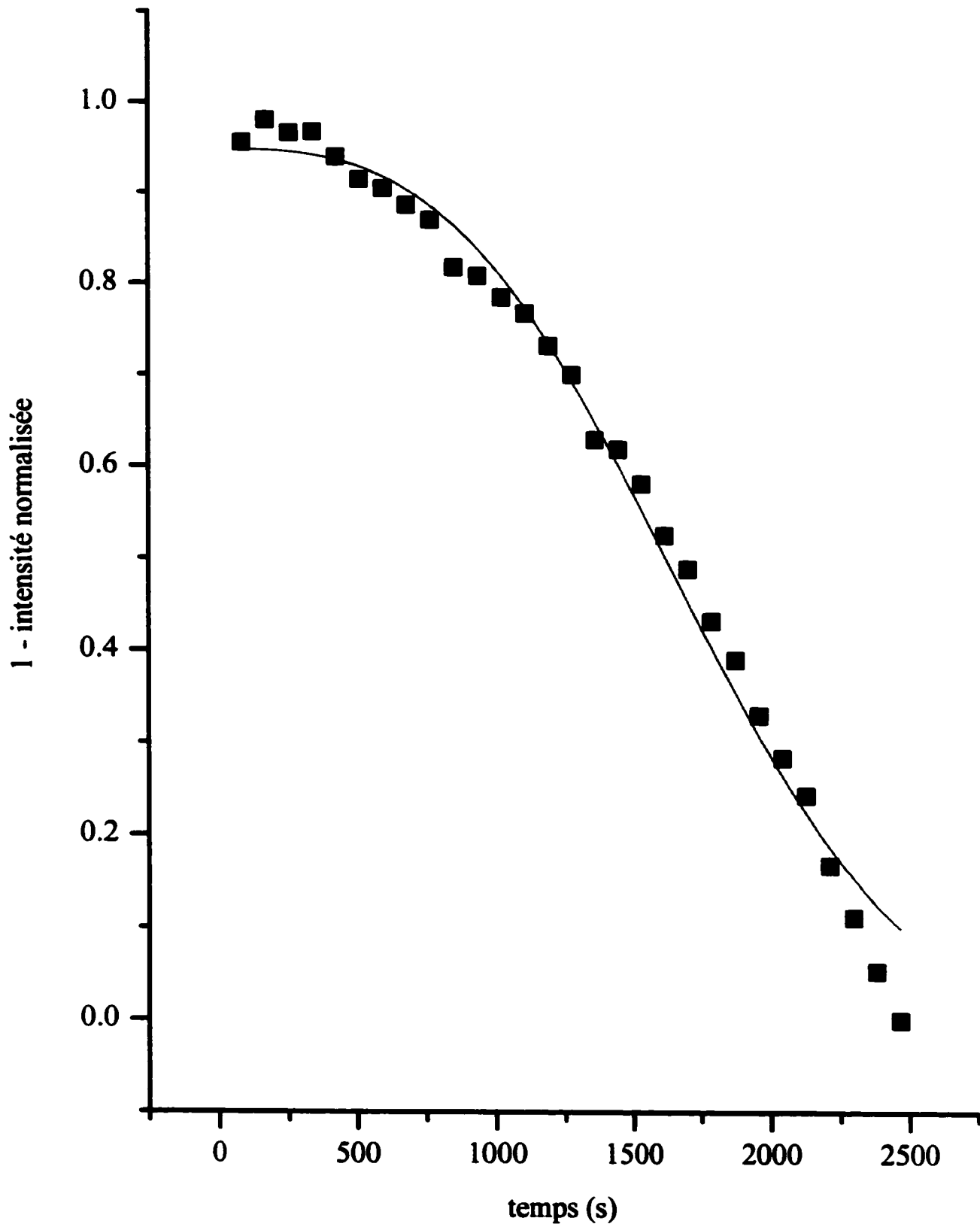


Figure 4.18: Essai 4 Les carrés représentent les variations expérimentales dans l'intensité des $\nu_a \text{CH}_2$. La ligne pleine représente le modèle de croissance par îlots progressif.

Chidsey et Wayner.^{6,16} Chidsey donne une variation du recouvrement de la surface en fonction du temps pris à partir de mesures XPS pour la photodéposition d'octène, octyne, styrène et phenylacétylène sur le Si(111).⁶ Ces mesures ex-situ pris après des temps d'exposition UV différents donnent une idée de la progression de la formation de la monocouche avec le temps. Il rapporte que la majeure partie de la réaction est complétée après 12 minutes.⁶ Ceci est plus court que ce qui est observé expérimentalement avec le 1-hexadécène, soit 20 minutes. Cependant Chidsey fait des mesures ex-situ ce qui signifie qu'il doit arrêter la réaction et sortir la plaque de Silicium du milieu réactionnel pour procéder aux mesures IR ou XPS après différents intervalles de temps. Ceci comporte le risque d'induire des contaminations et d'oxydation surtout pour les monocouches partielles. La méthodologie in-situ employée permet d'obtenir plus de valeurs d'intensité en fonction du temps que l'étude ex-situ. Wayner *et al.*¹⁶ mentionnent l'hypothèse du mécanisme radicalaire mais n'en fait pas l'étude. L'étude des variations dans l'intensité des bandes de réflectance des $\nu_s\text{CH}_2$ est donc la première étude in-situ qui tente de déterminer le mécanisme d'adsorption du 1-hexadécène à la surface du silicium.

Il faut noter qu'il existe une certaine erreur sur les valeurs expérimentales de l'intensité relative. Ceci rend difficile l'assignation de variation exacte dans les premières minutes où l'intensité des bandes est faible. Le signal est à peine hors du bruit. Ce sont ces premières valeurs qui font la différence entre un modèle de Langmuir et une croissance par îlots. On ne peut donc pas conclure définitivement quel mécanisme représente le mieux la formation de la monocouche induite par la radiation UV, mais le plus plausible est une croissance par îlots.

Références

- (1) *Harrick Scientific Catalogue*, 2000.
- (2) Kern, W.; Puotinen, David A.; *RCA Review*; June 1970, 187-206.
- (3) Higashi, G.S.; Chabal, Y.J.; Trucks, G.W.; Raghavachari, K.; *Appl. Phys. Lett.*; 1989, 56, 7, 656-658.
- (4) Nakamura, M.; Song, M.; Ito, M.; *Electrochimica Acta*; 1995; 41, 5, 681-686.
- (5) Rappich, J.; Lewerenz, H. J.; *Electrochimica Acta*, 1996; Vol 41, No. 5, 675-680.
- (6) Boukherroub, R.; Morin, S.; Bensebaa, F.; Wayner, D.D.M.; *Langmuir* 1999,15,3831-3835.
- (7) Pietsch, G. J.; *Appl. Phys. A*; 1995, 60, 347-363.
- (8) Pietsch, G. J.; Chabal, Y. J.; Higashi, G. S.; *J. Appl. Phys*; 1995; 78, 3, 1650-1658.
- (9) Raghavachari, K.; Trucks, G.W.; Higashi, G. S.; *Appl. Phys. Lett.*; 1990; 12, 7, 656-658.
- (10) Cicero, R. L., Linford, M. R., Chidsey, C.E.D., *Langmuir*, 2000,16,5688-5695.
- (11) Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L., Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.*;1987, 109, 3559.
- (12) Linford, M., Fenter, P., Eisenberger, P. M., Chidsey, C.E.D., *J. Am. Soc.*, 1995,117,3145-3155.
- (13) Tillman, N.; Ulman, A.; Schildkraut, J. S.; Penner, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1988, 110, 18, 6136-6144.
- (14) Chazalviel, J.-N.; Ern , B. H.; Maroun, F.; Ozanam, F.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 502, 180-190.

- (15) Laidler, K. J.; *Chemical Kinetics*; third edition, Harper Collins Publishers, 1987.
- (16) Cicero, R. L., Linford, M. R., Chidsey, C.E.D., *Langmuir*, 2000,16,5688-5695.
- (17) Schmickler, W.; *Interfacial Electrochemistry*; Oxford University Press, 1996.
- (18) Bard, A. J.; *Electroanalytical Chemistry A Series of Advances*; Vol 5, Marcel Dekker, Inc, New York , 1971.

Chapitre 5

Conclusion

Le spectre IR de la surface du silicium (111) hydrogénée présente un pic de réflectance mince et intense qui est représentatif d'une surface atomiquement plate et homogène. La surface hydrogénée est exposée à la radiation UV en présence de 1-hexadécène et de 1-octène. La surface alkylée qui est produite est caractérisée par spectroscopie IR avec réflexions internes multiples. La mesure du rapport dichroïque permet de calculer que les molécules de 1-hexadécène qui forment la monocouche ont une inclinaison par rapport à une normale à la surface entre 18° à 45° tel que déterminé par les spectres enregistrés dans les polarités s et p. Les spectres ex-situ ont des similarités avec les spectres publiés pour des chaînes de longueurs comparables. La cinétique de l'adsorption du 1-hexadécène a été suivie par spectroscopie infrarouge in-situ. Différents mécanismes d'adsorption ont été proposés, croissance aléatoire ou croissance par îlots. Les résultats indiquent plus probablement une croissance par îlots qui est compatible avec un mécanisme radicalaire en chaîne. Cependant, certains spectres ne présentent pas des bandes unipolaires, mais bien des bandes bipolaires qui ne peuvent être analysés pour déterminer la cinétique.

Cette étude est la première qui utilise la spectroscopie IR pour déterminer la cinétique de la photodéposition d'une monocouche alkyle sur le Si(111). La détermination du taux de recouvrement à partir de mesures XPS serait utile pour rendre plus quantitative l'étude de la photodéposition des alcènes sur le Si(111). Des mesures

complémentaires à l'infrarouge pourraient être obtenues par la détermination de l'épaisseur du film avec l'ellipsométrie. L'utilisation de contact AFM permettrait d'avoir une idée qualitative du taux de recouvrement et de la structure. On peut également supposer que la cinétique d'adsorption dépend des interactions entre les chaînes. Une comparaison de la cinétique d'adsorption pour différentes longueurs de chaînes d'alcènes serait intéressante. On pourrait déterminer les effets d'une variation de la concentration d'alcènes sur la croissance du film. On pourrait alors mesurer l'effet sur la cinétique d'adsorption lorsque la réaction est limitée par la diffusion.