

Interface silicium/couche organique: Maitrise des propriétés et fonctionnalisation

Damien Aureau

▶ **To cite this version:**

Damien Aureau. Interface silicium/couche organique: Maitrise des propriétés et fonctionnalisation. Engineering Sciences [physics]. Ecole Polytechnique X, 2008. English. NNT : . pastel-00004611

HAL Id: pastel-00004611
https://pastel.hal.science/pastel-00004611

Submitted on 20 Jul 2009

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

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

École Polytechnique

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

par

Damien AUREAU

Sujet

Interface silicium/couche organique : Maîtrise des propriétés et fonctionnalisation

Soutenue le 30 octobre 2008 devant le jury composé de :

Dr. Pere ROCA I CABARROCAS	*Ecole Polytechnique, Palaiseau*	Président
Dr. Claire-Marie PRADIER	*Université Paris VI*	Rapporteur
Dr. Jean- François GUILLEMOLES	*Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque - EDF R&D*	Rapporteur
Dr. Arnaud ETCHEBERRY	*Institut Lavoisier - Université de Versailles- Saint Quentin en Yvelines*	Examinateur
Dr. Jörg RAPPICH	*Hahn-Meitner Institut,Berlin*	Examinateur
Dr. Philippe ALLONGUE	*Ecole Polytechnique, Palaiseau*	Examinateur
Dr. Jean-Noël CHAZALVIEL	*Ecole Polytechnique, Palaiseau*	Directeur de thèse

Remerciements

Mes premiers remerciements se dirigent naturellement vers les personnes qui m'ont permis de réaliser cette thèse au sein du laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique. Ainsi, je remercie, par l'intermédiaire de son directeur, François Ozanam, l'ensemble du laboratoire pour m'avoir accompagné pendant ces trois ans. Je pense également à son prédécesseur Michel Rosso qui m'a accueilli à mon arrivée en tant que stagiaire de master. Son actuel poste de directeur de l'école doctorale de polytechnique à la suite de Dominique Grésillon m'amène à le remercier doublement. Le financement MONGE dont j'ai profité m'a notamment permis d'effectuer une partie de mes travaux à Berlin au laboratoire Hahn-Meitner Institut.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers les différents membres de mon jury pour leur implication forte dans mon travail, leur lecture et leurs oreilles attentives. En premier lieu, je pense à Monsieur Pere Roca i Cabarrocas, directeur de recherche au laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (PICM) de l'Ecole Polytechnique, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury et m'a notamment pointé du doigt les efforts à réaliser pour présenter mon travail à des physiciens. Je remercie mes deux rapporteurs, Madame Claire- Marie Pradier, directeur du laboratoire de réactivité des surfaces (LRS) de l'université Pierre et Marie Curie et Monsieur Jean-François Guillemoles, de l'Institut de Recherche et Développement de l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), pour avoir jugé mon travail de thèse. Je désire exprimer ma gratitude envers Messieurs Joerg Rappich et Arnaud Etcheberry pour avoir participé à mon jury. Ils y occupaient une place particulière, ayant pris part à mon travail en m'accueillant notamment dans leurs laboratoires respectifs.

Mes séjours à Berlin dans l'équipe de M. Rappich m'ont permis de me familiariser avec les mesures de photoluminescence et photopotentiel de surface. Je remercie le laboratoire HMI pour son accueil et les moyens mis à ma disposition au cours des deux séjours que j'ai pu effectué. Danke Shoën.

Je remercie de la même manière l'institut Lavoisier à Versailles dans lequel j'ai eu la possibilité de passer quelques jours. Ces jours m'ont permis d'appréhender toute la subtilité de l'ajustement correct d'un spectre XPS, si joli soit-il. Je tiens à remercier particulièrement Jacky Vigneron pour la rapidité à laquelle mes échantillons se retrouvaient sous ultravide (permettant une limitation maximum de la contamination) et pour l'enregistrement des nombreux spectres étudiés.

Parmi les personnes qui m'ont aidé à mener à bien ce projet de thèse, je tiens à remercier les verriers de l'Ecole Polytechnique pour le temps qu'ils ont passé à la mise au point de la cellule finale d'étude *in situ* ainsi que Willy Morscheidt pour ces calculs sur la composition d'un plasma d'oxygène. Ces deux contributions ont été primordiales dans la réussite de l'étude de la fonctionnalisation de mes surfaces par un traitement dans un plasma doux.

Il me reste à citer et remercier chaleureusement les deux « last but not least » membres du jury : l'actuel chef du groupe « Electrochimie et Couches Minces » de PMC, Philippe Allongue et son prédécesseur, mon directeur thèse, Jean-Noël Chazalviel.

Jean-Noël m'a suivi au jour le jour durant mon temps passé au PMC et je dois souligner sa grande disponibilité et son incroyable capacité à répondre immédiatement avec brio à mes demandes aussi variées que vérifier une soudure, me redonner la formule d'une pseudo-Voigt, me brancher l'arrivée d'oxygène ou trouver ce qui bloque le programme de fit dans l'écart type de la cinquième composante du massif. J'ai eu la chance de bénéficier dans mon travail du co-encadrement utile à de nombreuses reprises de Philippe Allongue et François Ozanam. Je tiens à les remercier pour nos nombreux échanges scientifiques que l'on a eu et pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter.

J'associe également l'ensemble du groupe « Electrochimie et couches minces » présent dans le travail quotidien. En tête, il est important pour moi de souligner que la présence d'Anne Moraillon dans la salle 3007 assure la réussite d'une thèse. J'ai pu profiter de ses qualités scientifiques, expérimentales et humaines. Sur différents aspects, l'aide d'Anne-Chantal Gouget, de Catherine Henry de Villeneuve ou de Fouad Maroun a également été prépondérante. Je souhaite de plus exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble des non-permanents que j'ai pu croiser, je pense à Anne Faucheux qui m'a précédé et mis sur les bons rails ou encore aux stagiaires que j'ai eu l'opportunité d'encadrer. Expliquer un sujet permet de réaliser le niveau de compréhension que l'on en a.

Je souhaite bonne chance aux doctorants qui prennent ma suite et si je n'avais qu'un conseil à leur donner : le meilleur moment pour discuter avec Jean-Noël se situe entre 7h30 et 8h30. Ce créneau horaire permet également de croiser Philippe et d'avoir en avant-première la pensée du jour (blague ou vision de la science) de Ionel Solomon.

Plus largement, je tiens à remercier tout ceux qui m’ont permis de passer de bons moments au laboratoire PMC. Je pense à son sous-directeur Marcel Filoche : ses conseils avisés sur la façon de mener son projet de thèse comme ses fines analyses rugbystiques ont eu une grande importance à mes yeux. J’ai eu la chance de partager mon bureau avec Jean-Pierre Boilot à qui je dois beaucoup. Il m’a fait découvrir ce laboratoire puis m’a permis de profiter des bons côtés de son groupe de « chimie du solide ». Je pense aux nombreux pots- anniversaires ainsi qu’aux divers coups de mains qu’ont pu me donner les membres de ce groupe. Je souhaite exprimer ma considération aux ITA qui assurent un fonctionnement optimal du laboratoire par les nombreux services qu’ils rendent. Enfin, je n’oublie pas le grand nombre de thésards que j’ai croisé. Leur présence assure une ambiance de travail dynamique et agréable. Je remercie particulièrement tous les sportifs qui m’ont permis de me changer les idées par un match de tennis, quelques coups de rames ou un tournoi de football.

Comme le bien-être s’associe à la réussite d’un projet, je tiens à profiter de cette occasion pour remercier mes proches, amis et famille, scientifiques ou pas, qui m’ont accompagné, du début à la fin de cette aventure.

A tous, merci.

Introduction 11

Chapitre 1: Préparation de surfaces hydrogénées 15
1- Matériau utilisé comme substrat- Rappels cristallographiques 16
2- Préparation des surfaces hydrogénées de Silicium- Etude bibliographique 18
3- Mode opératoire 22
4- Caractérisations des surfaces hydrogénées 24
4-1- Caractérisations par microscopie à force atomique 24
4-2- Caractérisations par spectroscopie infrarouge en mode ATR 26
4-3- Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X 28
4-4- Photoluminescence du silicium cristallin 29
4-5- Caractérisation par la méthode de Mott-Schottky 31
5- Conclusion 36

Chapitre 2: Préparation de surfaces greffées 37
1- Etude bibliographique des surfaces greffées 38
1-1- Procédés chimiques. 38
1-2- Procédés électrochimiques 40
2- Préparation des surfaces greffées 41
2-1- Greffage chimique 41
2-2- Greffage électrochimique 45
3- Caractérisations des surfaces greffées 47
3-1- Images AFM des surfaces greffées 47
3-2- Spectroscopie Infrarouge 48
3-2-1- Surfaces alkyles 48
3-2-2- Surfaces acides 50
3-3- Spectroscopie de photoélectrons X des surfaces alkyles. 51
3-3-1- Surfaces décyles 51
3-3-2- Surfaces méthyles 52
3-3-3- Autres surfaces alkyles 55
3-4- Photoluminescence des surfaces greffées 56
3-4-1- Influence de la méthode de greffage. 57
3-4-1-1- Greffage photochimique. 57
3-4-1-2- Greffage thermique. 57
3-4-1-3- Greffage électrochimique 59
3-4-2- Passivation des surfaces 59
3-5- Mesures *in situ* en milieu liquide 60
3-5-1- Photoluminescence 62
3-5-2- Photopotentiel de surface. 63
3-5-3- Etude Mott-Schottky 68
3-5-4- Effet Dember 69
4- Conclusion 71

Chapitre 3: Titration des monocouches acides. 73
1- Etude bibliographique 74
1-1- Systèmes étudiés 74
1-2- Techniques utilisées 75
1-3- Intérêt de l'approche présentée 75
2- Mode opératoire 77
3- Résultats 79
3-1- Spectres *in situ* caractéristiques- Principe de l'analyse 79
3-2- Domaine de pH étudié 84
3-3- Etude quantitative de la titration de surface 86
3-4- Influence de la longueur de chaîne 89
4- Discussion 90
4-1- Modèle pour la titration en surface 90
4-2- Conformation des chaînes acides dans la monocouche 93
4-3- Distribution des chaînes dans les monocouches mixtes 96
5- Conclusion 101

Chapitre 4: Traitement plasma doux 103
1- Etude bibliographique 105
2- Caractérisations Expérimentales de la modification des couches greffées 107
3- Résultats 111
3-1- Spectroscopie infrarouge *in situ* 111
3-1-1- Zone des bandes d'oxyde de silicium 114
3-1-2- Zone des vibrations νC=O 116
3-1-3- Zone des vibrations νC-H 117
3-1-4- Etude de la fonctionnalisation de la couche greffée 119
3-2- Microscopie AFM 122
3-3- Spectroscopie XPS 123
3-3-1- Etat stationnaire 123
3-3-2- Fonctionnalisation de la couche 125
3-3-3- Comparaison XPS-IR 127
3-4- Mesures d'angle de contact. 129
4- Discussion 130
4-1- Chaînes courtes 131
4-2- Composition du plasma 136
4-3- Mécanisme de fonctionnalisation 138
5- Conclusion 140

Conclusion 141

Annexes- Techniques de caractérisation 145
Annexe 1 : Microscopie à Force Atomique 146
Annexe 2 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR (Attenuated Total Reflection) 149

Références 155

"La seule chose que je sais c'est que je ne sais rien"
(Socrate)

Introduction

Parmi les possibilités d'évolution des technologies basées sur le matériau silicium, la réalisation de dispositifs hybrides combinant les caractéristiques physiques du semi-conducteur et les améliorations apportées par la présence de molécules organiques en surface apportent de réelles promesses. L'intégration d'une monocouche organique greffée en surface du semi-conducteur permet en effet d'accrocher diverses espèces autorisant l'utilisation de ces dispositifs dans des domaines variés allant de la microélectronique [1] aux capteurs chimiques ou biochimiques [2]. Parmi ces systèmes, le greffage d'espèces organiques sur des surfaces de silicium hydrogénées permet l'obtention de couches denses et ordonnées [3-5]. La liaison covalente Si-C assure à ces dispositifs une bonne stabilité chimique associée à des propriétés électroniques meilleures que celles des interfaces Si/SiO_2.

La dynamique du secteur de la microélectronique repose sur la continuelle miniaturisation des composants utilisés. La diminution de taille permet l'augmentation de la densité d'intégration des circuits intégrés et donc de leurs performances mais rend obsolètes les transistors actuels où l'oxyde de grille est la silice. En effet, la diminution de l'épaisseur de cet oxyde pénalise le fonctionnement de ces systèmes par l'apparition de courants de fuite entre le semi-conducteur et la grille au sein de l'isolant situé en dessous. Le remplacement de l'oxyde de silicium de relativement faible constante diélectrique par un oxyde à plus forte permittivité (dit high-κ) doit permettre de conserver le même point de fonctionnement du dispositif que pour une couche d'isolant plus épaisse et ainsi de s'affranchir des courants de fuite. Néanmoins, les problèmes de compatibilité entre un oxyde autre que la silice et le substrat de silicium et notamment la préparation de dispositifs ne présentant pas d'oxyde de silicium à l'interface nécessitent la présence d'une couche mince intermédiaire sur laquelle pourrait être déposé l'oxyde high-κ, HfO_2 par exemple. Les monocouches organiques greffées par une liaison covalente Si-C et correctement fonctionnalisées représentent une voie prometteuse dans cette optique.

L'accrochage d'espèces chimiques et biochimiques sur ces monocouches fonctionnalisées peut aussi apporter une amélioration marquée aux biocapteurs. La chimie de surface apparaît en effet plus contrôlée sur silicium que sur les substrats de verre traditionnellement utilisés dans la technologie des puces à ADN par exemple. L'objectif est également de s'affranchir des contraintes associées à la réalisation et l'utilisation des systèmes actuels. La détection par

fluorescence nécessite notamment des étapes de marquage des brins cibles ou de rinçage des substrats après hybridation. La présence du silicium en dessous du matériel chimique permet ici d'envisager une détection électrique de l'hybridation [6]. La modification de la conductance de surface induite par la variation de charge en surface du semi-conducteur consécutive à l'accrochage constitue le principe de base du fonctionnement des capteurs chimiques à effet de champ (ISFET).

L'étude des différentes étapes de la préparation des monocouches organiques fonctionnalisées greffées sur Si (111) ainsi que la maîtrise de leurs propriétés (densité de défauts électriques et état de charge de l'interface notamment) constituent les objectifs du travail présenté dans ce manuscrit. Il est ainsi composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation des surfaces hydrogénées atomiquement planes servant de surfaces de départ aux greffages covalents réalisés. La procédure de préparation sera décrite et les résultats obtenus par les différentes méthodes utilisées seront présentés. La morphologie de surface sera connue par la microscopie à force atomique. La caractérisation chimique de l'interface sera obtenue grâce à l'utilisation de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie de photoélectrons X. La qualité électrique sera étudiée par des mesures de photoluminescence et de capacité du système.

Le second chapitre s'intéressera à la préparation et à la caractérisation des surfaces greffées par des chaînes alkyles ou terminées par des groupements carboxyliques. Ces dernières surfaces représentent un intérêt particulier pour l'accrochage des différentes espèces précédemment évoquées. La stabilité de l'ensemble de ces surfaces dans l'air et en milieu liquide à différents pH sera particulièrement étudiée par les diverses méthodes déjà évoquées ainsi que par des mesures de photopotentiel de surface.

Le chapitre 3 présentera une étude détaillée et quantitative par spectroscopie infrarouge *in situ* de l'ionisation des groupements carboxyliques situés à l'extrémité des chaînes organiques greffées. La compréhension par une titration acido-basique des effets de charge sur ces systèmes contrôlés apparaît primordiale tant sur le plan fondamental que dans l'objectif d'exploration de l'effet de champ pour la biodétection. Une modélisation sera présentée pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

Le dernier chapitre proposera une méthode alternative aux voies de préparation habituelles des monocouches greffées à terminaison carboxyle. La fonctionnalisation de monocouches alkyles par traitement dans un plasma doux d'oxygène doit permettre de conserver la haute densité de ces couches en intégrant des groupements oxygénés au sein de celles-ci. Les résultats obtenus par le couplage de la spectroscopie infrarouge *in situ* et de la spectroscopie XPS *ex situ* seront présentés pour deux conditions différentes de traitement ; on peut en effet fonctionnaliser ou détruire la couche suivant la puissance du plasma. En s'appuyant sur des simulations de la composition du plasma, un mécanisme sera proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Chapitre 1: Préparation de surfaces hydrogénées

La qualité des dispositifs étudiés dans le cadre de ce travail s'appuie en partie sur la stabilité de l'interface vierge d'oxyde entre le silicium et la couche organique. Les propriétés électroniques de ces surfaces passivées par la présence de couches greffées par une liaison covalente au semi-conducteur présentent un intérêt technologique évident par rapport aux surfaces Si/SiO_2 sur lesquelles le greffage de molécules organiques est moins contrôlé. La surface hydrogénée sert de point de départ aux fonctionnalisations par greffage covalent. La maîtrise de sa préparation et de ses propriétés revêt en conséquence une importance majeure pour l'obtention de couches greffées bien contrôlées.

Si l'industrie électronique utilise traditionnellement et préférentiellement comme substrats de départ des substrats de silicium orientés selon la face (100), l'étude présentée ici se concentrera sur des substrats orientés selon la face (111). Le choix de cette face cristallographique s'appuie sur la possibilité d'obtenir, pour cette orientation, des surfaces planes à l'échelle atomique par dissolution anisotrope du silicium lors de l'hydrogénation de celles-ci en milieu alcalin. Ce type de substrat apparaît ainsi idéal pour la réalisation d'une chimie de surface contrôlée qualitativement et quantitativement permettant l'obtention de couches organiques compactes greffées en surface.

Ce chapitre débutera par un rappel rapide de notions de cristallographie du silicium amenant une présentation de la face (111) utilisée. Une seconde partie consistera en un descriptif des principales études trouvées dans la littérature ayant permis l'obtention de surfaces de silicium hydrogénées Si (111)-H planes à l'échelle atomique. Dans une troisième partie, la procédure expérimentale de préparation de ces surfaces sera décrite précisément. Une dernière partie concernera la mise en œuvre de différentes caractérisations de ces surfaces hydrogénées. La présentation des résultats obtenus s'attachera à mettre en évidence l'influence du mode de préparation des surfaces hydrogénées sur les propriétés étudiées.

1- Matériau utilisé comme substrat- Rappels cristallographiques

Le silicium cristallin présente une structure de type diamant (figure 1.1.a). Les atomes de silicium occupent les positions d'un réseau cubique à faces centrées avec des atomes de silicium occupant un site tétraédrique sur deux de la maille. Celle-ci comporte ainsi 8 atomes (8(sommets)×1/8+6(faces)×1/2+4(sites tétraédriques)=8) et présente une compacité de 34%. Dans le cas du silicium, le paramètre de maille *a* donné par les tables cristallographiques est égal à 5,43 Å. La longueur d'une liaison Si-Si étant égale au quart de la grande diagonale du cube (atomes adjacents dans les petits cubes d'arête *a*/2), la relation entre leur rayon covalent *r* et *a* est donnée par $r=a\sqrt{3}/8$, ce qui permet d'obtenir une valeur pour *r* de 118 pm. Ces données permettent de déterminer le volume *V* de la maille du silicium cristallin $V=a^3=1{,}6\ 10^{-22}$ cm^3, ce qui donne une densité d'atomes dans cette structure de $5\ 10^{22}$ atomes par centimètre cube.

L'étude en surface réalisée ici nécessite le choix d'un plan de coupe du silicium cristallin massif. L'avantage de la coupe en surface le long de plans denses (111), présentée au niveau de la maille sur la figure 1.1.a et en surface sur la figure 1.1.b, réside dans la préparation de surfaces permettant l'obtention de terrasses planes à l'échelle atomique. Celles-ci apparaissent facilement observables et caractérisables en microscopie à force atomique (annexe 1). Le suivi topographique autorise un contrôle de la qualité de la surface aux différentes étapes de préparation et de modification de la surface.

Les caractéristiques du substrat utilisé dans le cadre de ce travail pour la préparation des surfaces fonctionnalisées sont les suivantes. Le silicium est monocristallin, purifié par la méthode de fusion de zone (assurant l'absence d'atomes d'oxygène dans le réseau, pénalisants pour le suivi infrarouge), d'orientation (111), de type n (dopé au phosphore), ou p (dopé au bore) et d'épaisseur 500 microns. La désorientation, correspondant à l'angle entre la normale à la surface et la direction [111], détermine la longueur des terrasses atomiques sur la surface. Pour maximiser la longueur de ces terrasses, il faut a priori minimiser cette désorientation. Néanmoins, pour obtenir des marches atomiques rectilignes et parallèles les unes aux autres, il est essentiel que l'azimut de cette désorientation soit contrôlé et parallèle à la direction $[11\bar{2}]$[7]. Nous travaillons donc avec des substrats présentant une désorientation faible mais finie de manière à contrôler soigneusement l'orientation de celle-ci (par exemple, pour une désorientation de 0,2°, les terrasses atomiques présentent une largeur d'environ 100 nm).

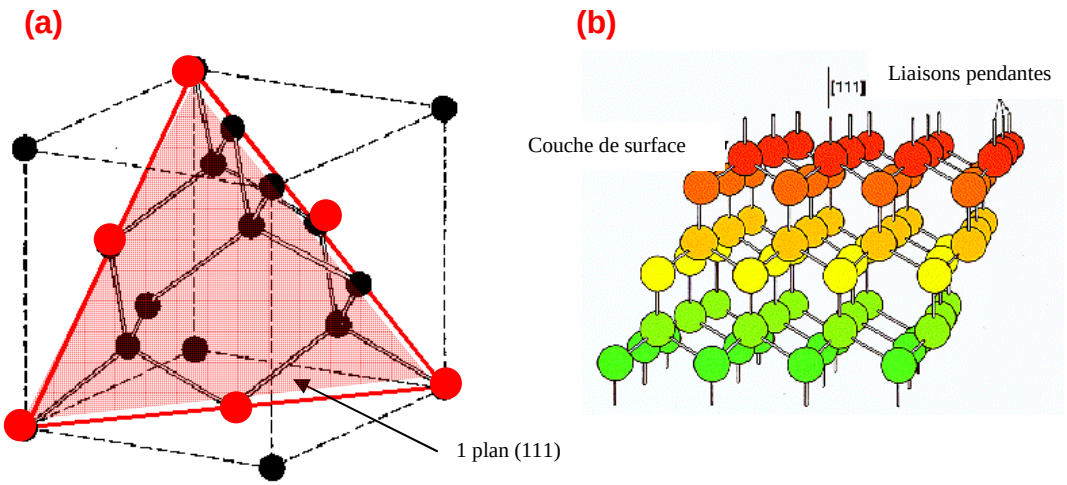


Figure 1.1: Structure diamant du silicium. Maille cubique (a) et arrangement des atomes au voisinage d'une surface (111) (b).

Pour la caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR (annexe 2), on utilise des échantillons dont les deux faces sont polies. D'après l'étude cristallographique, chaque atome de silicium du plan (111) en surface possède une liaison perpendiculaire au plan de la surface. Ces liaisons, pendantes dans le vide (figure 1.1.b), forment des liaisons Si-H lors de la passivation du silicium dans les conditions présentées dans la suite de ce chapitre et ultérieurement des liaisons covalentes Si-C entre la surface et la couche greffée (chapitre 2). Afin de calibrer la mesure infrarouge, il est possible de connaître le nombre de sites Si-H initialement présents en surface par la préparation adéquate.

A l'instar du calcul réalisé pour la connaissance de la concentration d'atomes dans le volume, un calcul cristallographique permet également de connaître le nombre d'atomes de silicium sur les différents types de surface. Le triangle équilatéral de la figure 1.1.a, de côté $a\sqrt{2}$= 768 pm, contient 2 atomes (3(sommets)×1/6+3(milieu des arêtes)×1/2=2). Son aire est de $a^2\times\sqrt{3}/2=2{,}55\ 10^{-15}$ cm^{-2}. Ce qui donne une concentration d'atomes de silicium sur les plans denses (111), et donc potentiellement de liaisons Si-H, qui est de $7{,}83\ 10^{14}$ par centimètre carré.

2- Préparation des surfaces hydrogénées de Silicium- Etude bibliographique

La passivation du silicium par traitement dans l'acide fluorhydrique HF est connue depuis le début de la microélectronique, vers la fin des années 60. Cette procédure permet la dissolution de la silice SiO_2, oxyde natif présent en surface du substrat. La connaissance de la structure et de la nature chimique de la surface obtenue a été découverte plus tardivement. Pendant plus de vingt ans, l'énergie de la liaison silicium-fluor (6 eV contre 3,5 eV pour la liaison silicium-hydrogène) suggérait que la stabilité chimique des surfaces résultait de la formation de liaisons Si-F [8]. Par la suite, des études de substrats de silicium traités dans HF ont montré en fait l'absence de fluor en XPS [9] et la présence de liaisons Si-H (bande de vibration autour de 2100 cm^{-1}) en spectroscopie infrarouge en réflexions internes multiples [9-13] et en transmission [14].

A partir de la dissolution de la couche de silice en surface dans HF et de la formation de liaisons silicium-fluor pour terminer la surface, la compréhension du mécanisme de formation de la monocouche d'hydrure a été initiée par Ubara *et al.*[14]. Lorsqu'une liaison Si-F se forme à la surface, la forte polarité de la liaison Si-F polarise la liaison arrière Si-Si. Higashi, Chabal *et al.*[15] ont proposé qu'une molécule de HF s'insère dans cette liaison $Si^{+\delta}$-$Si^{-\delta}$. Celle-ci est alors brisée, le fluor se liant au $Si^{+\delta}$ le plus proche de la surface, et l'hydrogène au $Si^{-\delta}$ situé en dessous. Ce processus est répété jusqu'à élimination d'une molécule SiF_4, laissant donc la surface hydrogénée.

Une fois la chimie de surface comprise, plusieurs études ont porté sur la topographie de la surface obtenue après dissolution de la couche d'oxyde native. Les nombreuses analyses infrarouges réalisées ont montré l'influence du pH sur la présence en surface de différents types d'hydrures (mono-, di- ou trihydrures) [16-20]. Dans les conditions acides usuelles, la présence de dihydrures et de trihydrures montre que la surface n'est pas plane à l'échelle atomique. Quand le pH est augmenté autour de 9 par ajout de fluorure d'ammonium NH_4F dans la solution de décapage, ces modes dihydrures et trihydrures disparaissent au profit des modes monohydrures. Une telle surface est caractérisée en spectroscopie infrarouge par un pic fin centré à 2083,7 cm^{-1} uniquement visible en polarisation *p*. Son absence en polarisation *s* montre que les liaisons Si-H formées sont orientées perpendiculairement à la surface. La finesse spectrale du mode observé suggère que les surfaces sont homogènes et planes à l'échelle atomique.

Le mécanisme de gravure du silicium dans NH_4F expliquant la planéité des surfaces passivées a été élucidé suite aux travaux effectués par Allongue *et al.*[21, 22] et Hines *et al.*[23-26]. Les observations STM et les mesures électriques ont permis d'établir que lors de la dissolution de la silice dans une solution NH_4F, le silicium est également lui-même décapé lentement. Lors de la phase d'hydrogénation et d'organisation de la surface, deux mécanismes, chimique et électrochimique, contribuent à cette attaque. Dans ces voies réactionnelles, l'espèce active est l'eau, les ions F^- ne sont que des catalyseurs.

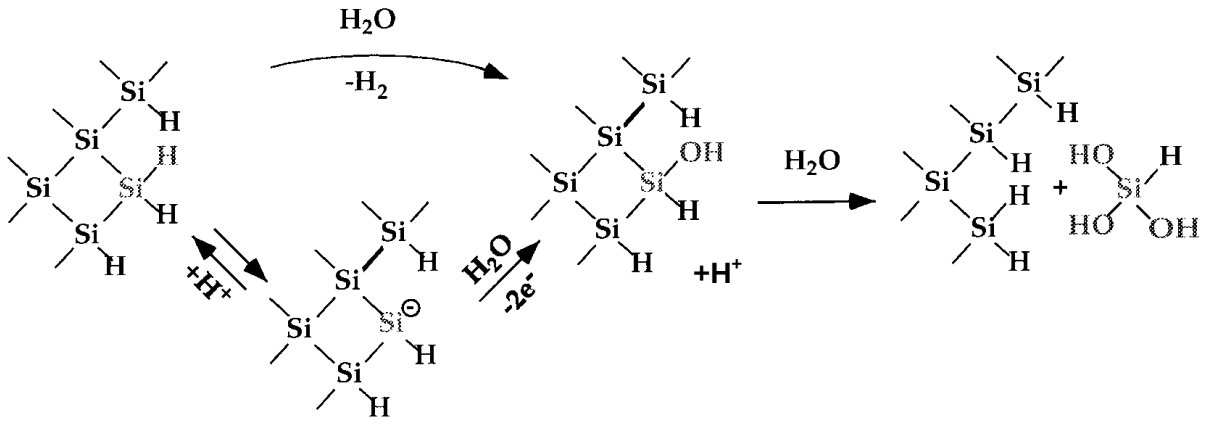


Figure 1.2: Dissolution du silicium : deux mécanismes mis en jeu : voie chimique, dissolution anisotrope (en haut) et électrochimique, dissolution isotrope (en bas) [22].

L'atome de silicium éliminé est choisi aléatoirement lors du processus par voie électrochimique. En revanche, l'incorporation d'une molécule d'eau est nécessaire au cours de la voie chimique, ce qui favorise une attaque sur les sites les plus accessibles. Afin de comprendre l'anisotropie de l'attaque chimique des surfaces Si (111), il convient de s'intéresser aux différents types de sites en surface (figure 1.3).

Pour des raisons d'encombrement stérique, l'attaque chimique a lieu préférentiellement sur les sites de crans, puis de marches et enfin de terrasses. La constante de vitesse de réaction d'un site de cran est supérieure à celle d'un site de marche, elle-même supérieure à celle d'un site de terrasse. Cette attaque favorise donc une disparition des îlots (fortes concentrations de sites de crans) au profit d'une homogénéisation de la surface avec formation de terrasses ordonnées. Des simulations numériques associées aux mesures STM ont montré que cette attaque constituait la base microscopique du caractère anisotrope du décapage [27].

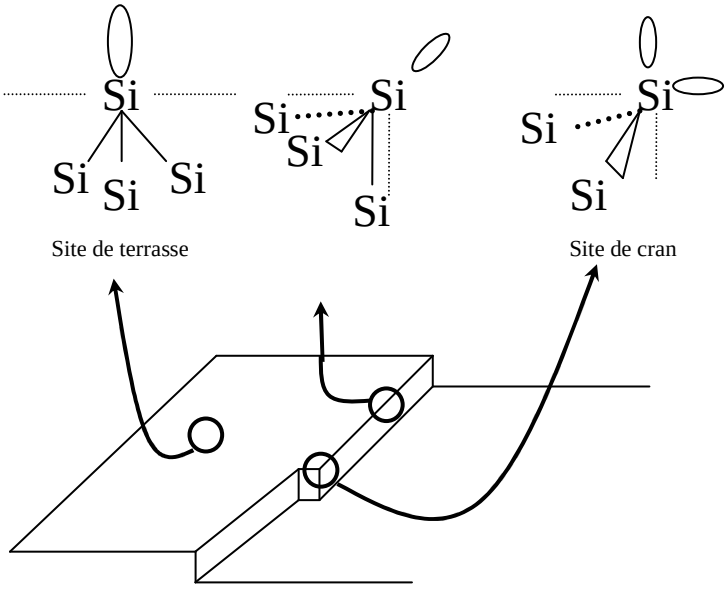


Figure 1.3 : Les trois types de sites d'atomes de silicium sur une surface Si (111)

L'élimination d'un atome d'hydrogène au cours de l'étape initiale du processus électrochimique (figure 1.2) peut se faire sur n'importe quel site de la surface, ce qui implique une isotropie de l'attaque électrochimique. De plus, en solution, la dissolution est favorisée par la présence d'oxygène dissous, susceptible d'être réduit électrochimiquement. Dans ce cas, on observe la création de piqûres sur la surface. Wade et Chidsey [2, 28] ont suggéré que l'oxygène dissous dans la solution de décapage est réduit en ion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ ($O_2/O_2^{\bullet -}$ = –0,33 V> E (Si)= –0,8V dans NH_4F), responsable d'une piqûration de la surface. Cette attaque a pour conséquence la mise en solution d'atomes de silicium. Ces piqûres ont la forme de pyramides inversées présentant également des faces (111) (la forme de ces défauts est due à la nature cristallographique du silicium). Il est possible de s'affranchir de ce phénomène en réalisant le décapage sous atmosphère contrôlée (solution de décapage soigneusement désoxygénée) ou en dissolvant des ions sulfite dans la solution afin de capter l'oxygène dissous [29].

L'idée est donc de favoriser le processus chimique qui préserve la planéité des terrasses atomiques. Allongue *et al.* ont montré qu'une face dépolie présente un potentiel en circuit ouvert (OCP) plus négatif qu'une face polie et sera donc le siège préférentiel de l'attaque électrochimique. Une partie des échantillons est donc dépolie afin de servir d'anode sacrificielle : on parle de protection cathodique de la partie polie que l'on cherche à passiver

(une liaison Si-H sur chaque site). Seule l'attaque chimique, qui est anisotrope, a alors lieu sur la partie polie [7].

Les constantes de vitesse d'attaque sur les terrasses et sur les bords de marche dépendent du pH. Des calculs numériques ont montré que pour un rapport des vitesses de réaction de l'ordre de 100, la vitesse de dissolution des plans (111) est suffisamment inférieure à celle des autres plans atomiques (décapage anisotrope) pour obtenir des surfaces (111) atomiquement planes [25, 26]. L'augmentation de ce rapport avec la quantité de OH^- disponible pour hydrolyser la liaison Si-H dans la voie chimique permet de comprendre l'aspect rugueux des surfaces préparées à pH acide (solution de HF) et l'aspect plan (présence de terrasses et de longues marches rectilignes) à des pH plus élevés.

3- Mode opératoire

L'obtention de surfaces hydrogénées de grande qualité nécessite l'utilisation de substrats et de solutions de nettoyage et de décapage de haute qualité. Les solutions aqueuses sont de qualité semi-conducteur ou VLSI Selectipur (concentrations d'impuretés < 10-100 ppb) commercialisées par Merck et Carlo Erba et les solvants sont de plus haute pureté possible (qualité HPLC) commercialisés par Acros Organics ou Sigma Aldrich. L'eau de rinçage est une eau ultra pure produite par une station Millipore assurant une résistivité de 18,2 MΩ cm.

La préparation chimique des surfaces planes Si-H s'articule en plusieurs étapes. A partir de wafers (galettes) de silicium de diamètre 50 ou 100 mm, polis sur les deux faces, la taille désirée pour l'échantillon (16×18 mm^2 dans le cas des prismes utilisés en infrarouge en mode ATR) est obtenue par clivage le long d'une rayure tracée à l'aide d'une pointe de diamant.
Les échantillons sont façonnés en forme de prismes pour la caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR, par polissage dans un support métallique de forme adéquate (annexe 2). Une zone de l'échantillon est ensuite dépolie à l'aide d'un papier abrasif pour assurer la protection cathodique de la partie polie (*cf.* partie précédente). Après récupération des échantillons polis, la graisse, les résidus de cire et les particules de poussière sont éliminés par rinçage dans du trichloréthylène puis de l'acétone.
Dans la suite de la préparation de la surface hydrogénée (nettoyage puis décapage), toutes les manipulations sont réalisées dans des piluliers en Téflon. L'utilisation des ions F^- au cours de l'hydrogénation proscrit l'utilisation de récipients en verre de silice.

Afin d'éliminer toute trace de contaminants organiques pouvant ultérieurement rendre homogène la dissolution du silicium lors de l'étape de décapage, l'échantillon doit être nettoyé. Il est à cette fin immergé une vingtaine de minutes à 90°C dans une solution 1 :3 d'eau oxygénée (H_2O_2) 30% et d'acide sulfurique (H_2SO_4) 96%, appelée mélange piranha. Ce traitement très énergique supprime toutes les impuretés organiques ou métalliques et forme une couche d'oxyde en surface. L'échantillon est ensuite soigneusement rincé et conservé dans de l'eau ultra pure pour éviter toute contamination organique. Les différents béchers et ustensiles utilisés dans la suite sont également nettoyés dans un mélange piranha puis rincés à l'eau ultra pure avant chaque utilisation afin de supprimer toute trace de produit organique.

L’étape suivante de décapage / hydrogénation consiste à retirer la couche d’oxyde native présente à la surface du silicium et à former une surface hydrogénée Si(111)-H atomiquement plane par dissolution du silicium. L’attaque de la surface de silicium débarrassée de traces organiques s’effectue dans une solution de fluorure d’ammonium NH_4F 40% (pH 8-9) pendant 12 minutes. Des bulles de dihydrogène H_2 se forment sur la partie dépolie qui est donc préférentiellement située sur le haut de l’échantillon pour laisser la surface polie propre et homogène. Afin d’éviter la présence de piqûres en surface, la solution doit être exempte d’oxygène. Deux méthodes ont été utilisées : la mise sous atmosphère d’argon pendant le décapage et l’ajout de sulfite d’ammonium ($(NH_4)_2SO_3$) dans la solution de NH_4F afin de piéger les traces d’oxygène. Pour sa plus grande facilité de mise en œuvre, la seconde méthode a été privilégiée. La surface est ensuite rapidement rincée par de l’eau ultra pure et enfin séchée sous flux d’argon pour éliminer toute trace d’eau, source possible d’oxydation du silicium. Les liaisons Si-H créées rendent la surface hydrophobe. Le fait que l’eau ne mouille pas la surface est un indice de la réussite de la préparation de la surface.

La surface hydrogénée obtenue peut être conservée quelque temps sous atmosphère d’azote avant caractérisation (transport nécessaire par exemple pour analyse en spectroscopie de photoélectrons X) mais sera par précaution toujours fraîchement préparée avant un greffage.

4- Caractérisations des surfaces hydrogénées

Afin de vérifier que l'on a bien abouti à des surfaces propres, planes et idéalement passivées (chaque site terminé par une liaison Si-H), différentes caractérisations ont été effectuées. La morphologie de la surface est contrôlée par microscopie à force atomique. La nature chimique de l'interface est connue par spectroscopie infrarouge en mode ATR et spectroscopie de photoélectrons XPS. La photoluminescence apparaît comme la méthode la plus sensible [30-32] pour évaluer précisément la dégradation de la surface aux premiers stades de l'oxydation. Des mesures Mott-Schottky renseignent sur la qualité électronique des surfaces préparées et mettent notamment en évidence sur le silicium de type p l'importance de la procédure suivie lors de la préparation des surfaces hydrogénées pour les caractéristiques électriques de la surface.

4-1- Caractérisations par microscopie à force atomique

La topographie particulière des surfaces de silicium d'orientation (111), c'est-à-dire leur structure en marches et terrasses, est observable par microscopie AFM (*cf.* annexe 1). Lorsque la présence de marches et de terrasses est nettement observée, l'absence de défauts visibles révèle la bonne qualité de la surface. Les images 1.4 montrent à différentes échelles la structure régulière d'une surface avec des terrasses atomiquement planes, exemptes de défauts et séparées par des bords de marches parallèles. Le caractère non totalement rectiligne des bords de marches provient de l'erreur résiduelle dans la direction de désorientation de l'échantillon. Les images 1.5.a et 1.5.b permettent de se rendre compte de la morphologie d'une surface préparée dans NH_4F où les précautions particulières relatives à l'absence d'oxygène ambiant n'ont pas été prises (présence en surface de piqûres de forme triangulaire, *cf.* partie précédente). L'image 1.5.c montre une morphologie plus rugueuse (marches et terrasses non visibles) par une préparation dans l'acide fluorhydrique HF.

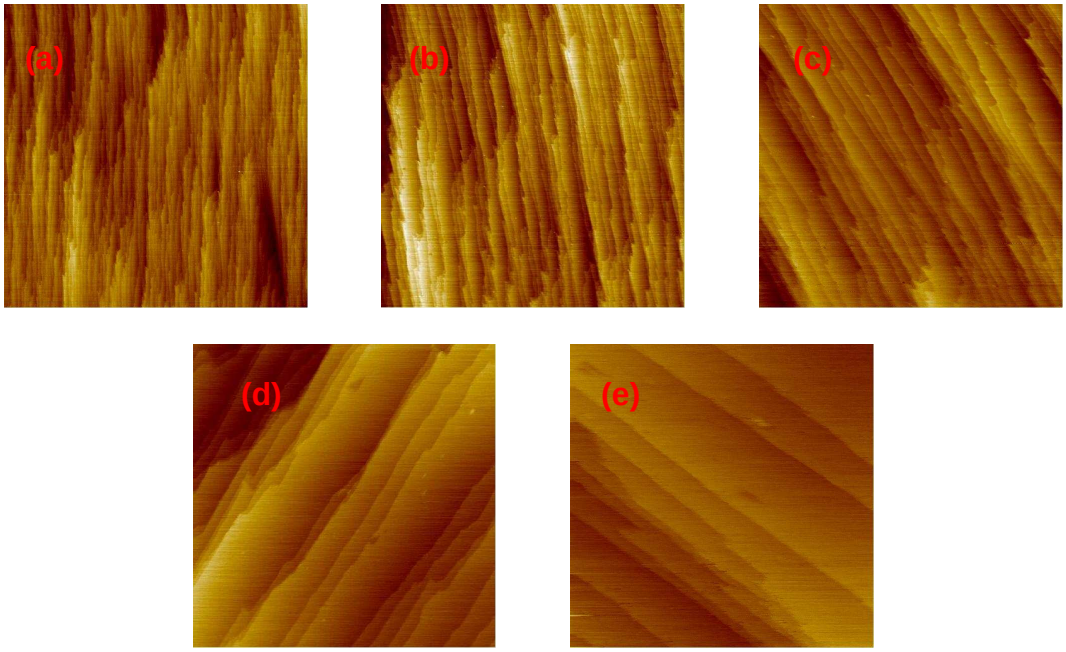


Figure 1.4 : Images AFM d'une surface H-Si(111) de type n préparée dans NH_4F en absence d'oxygène (a) 5×5 µm (b) 2×2 µm (c) 1×1 µm (d) 500×500 nm (e) 150×150 nm.

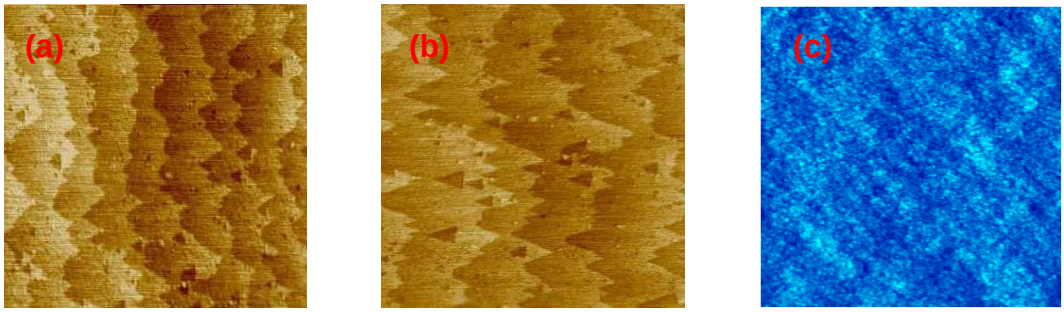


Figure 1.5 : Images AFM d'une surface H-Si(111) de type n préparée dans NH_4F en présence d'oxygène (a) 2×2 µm et (b) 1×1 µm et préparée dans HF (c) 1×1 µm.

La résolution verticale, de l'ordre de l'angström, du microscope à force atomique permet d'estimer, par l'analyse d'un plan de coupe (figure 1.6), la hauteur des marches atomiques visualisées lors de l'imagerie AFM. La comparaison avec les données trouvées dans la littérature permet ensuite de s'assurer de l'obtention d'un profil de marches monoatomiques sur substrat de silicium (111).

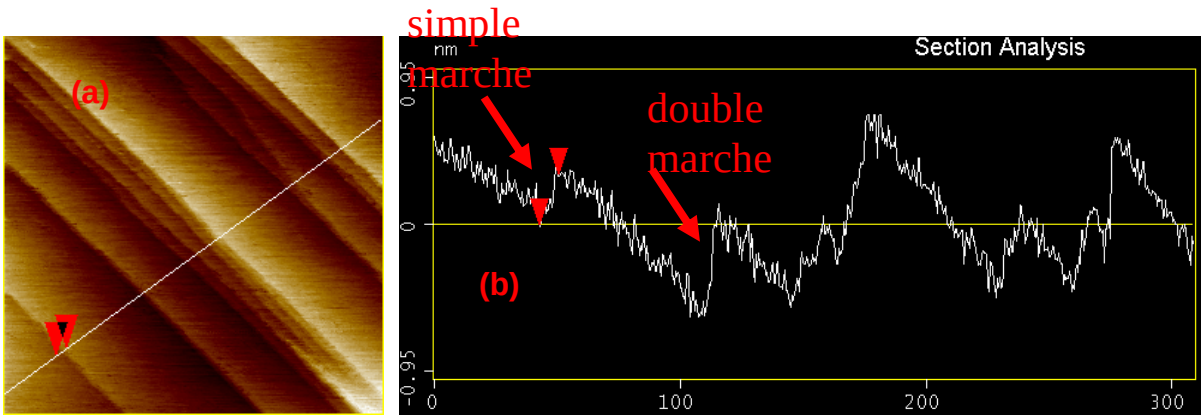


Figure 1.6 : (a) Image 250×250 nm et (b) analyse de sa section le long du trait blanc (surface Si(111) de type n).

La hauteur mesurée entre les deux triangles rouges correspond à la hauteur d'une marche atomique entre deux terrasses. Moyennée sur l'ensemble de la ligne, la hauteur trouvée est de 2,8 Å (la valeur attendue d'après l'étude cristallographique (figure 1.1) du silicium est de 3,14 Å, soit une erreur de 10%).

4-2- Caractérisations par spectroscopie infrarouge en mode ATR

Afin de vérifier la qualité microscopique de la surface, le type d'hydrures présents et l'orientation des liaisons Si-H peuvent être déterminés par des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR (*cf.* annexe 2) en lumière polarisée. Idéalement, la préparation effectuée permet d'obtenir uniquement des monohydrures avec une liaison SiH perpendiculaire à la surface [13, 16]. Le faisceau infrarouge peut être polarisé en *s* ou en *p*, selon la direction du champ électrique, perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence. La figure 1.7 montre que lorsque la liaison Si-H est perpendiculaire à la surface, la vibration d'élongation νSiH à 2083 cm^{-1} est uniquement détectable en polarisation *p* (pas de composante en polarisation *s*).

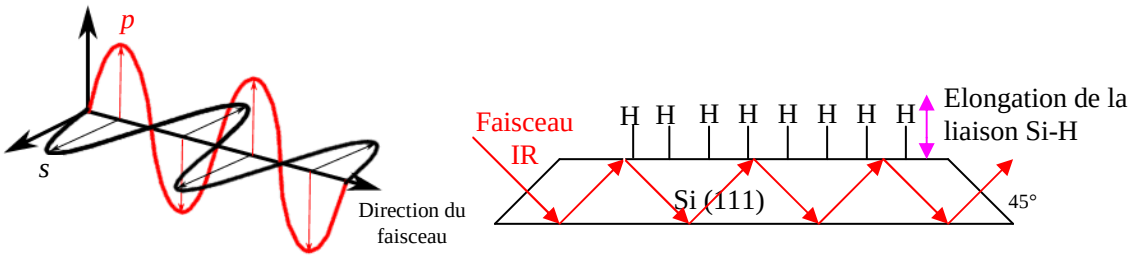


Figure 1.7 : mise en évidence par polarisation du faisceau infrarouge de l'orthogonalité de la liaison Si-H par rapport à la surface de silicium (111).

La figure 1.8.a présente le spectre d'une surface préparée dans NH_4F en polarisation *s* et *p*, la référence étant la surface oxydée avant hydrogénation (après 20 minutes dans le piranha à chaud). La finesse, l'intensité et la dépendance en polarisation (mode uniquement visible lorsque le champ électrique de l'onde incidente possède une composante perpendiculaire) de la vibration Si-H centrée à 2083 cm^{-1} confirment que la quasi-totalité des liaisons Si-H est bien perpendiculaire aux terrasses (111) du silicium. L'aire de ce pic (4,8 cm^{-1} par réflexion) correspond à une concentration d'atomes en surface sur les terrasses de 7,83 10^{14} par centimètre carré.

Cette caractérisation microscopique renforce l'observation faite par microscopie AFM (figure 1.4): les sites de terrasse sont beaucoup plus nombreux que ceux de marche ou de cran après l'attaque chimique. La présence en polarisation *s* et *p* d'un pic situé à 2071,8 cm^{-1}, d'intensité 20 fois inférieure au pic principal à 2083 cm^{-1}, est attribuable à la présence en surface de marches et donc de vibrateurs Si-H d'orientations différentes. La présence en polarisation *s* d'une trace du pic principal est attribuée à l'imprécision dans le positionnement du polariseur.

La figure 1.8.b montre en comparaison le spectre obtenu pour une surface préparée dans HF. Le signal est alors visible sur les deux polarisations et se décompose en plusieurs pics dus aux différents types de sites encore présents : monohydrures ≡SiH, dihydrures $=SiH_2$ ou trihydrures $-SiH_3$. Ces différentes contributions sont une preuve de la rugosité de la surface précédemment observée en microscopie AFM (figure 1.5.c).

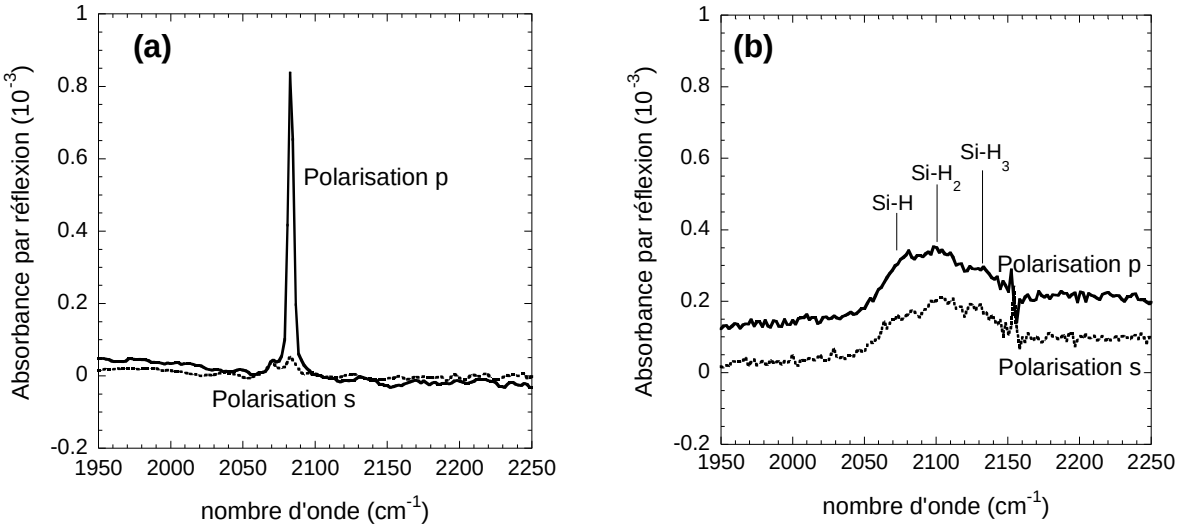


Figure 1.8 : Effet de la polarisation sur l'absorption de νSi-H sur une surface hydrogénée Si(111) préparée dans NH_4F (a) et HF (b). La référence est la surface oxydée (nettoyée au piranha).

4-3- Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons X ont été effectuées au sein de l'institut Lavoisier à Versailles grâce à la participation de Jacky Vigneron et d'Arnaud Etcheberry.
La spectroscopie XPS est ici réalisée pour contrôler la qualité des surfaces hydrogénées. La figure 1.9 présente la zone Si2p du spectre XPS d'une surface hydrogénée préparée par la procédure dans NH_4F. Les spectres sont présentés pour deux énergies de passage (*pass energy*) différentes. La plus faible énergie de passage (8 eV, figure 1.9.a) permet une meilleure séparation des pics $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ caractéristiques du couplage spin-orbite. Dans la suite, l'ensemble des spectres XPS présentés seront enregistrés pour une énergie de passage de 20 eV afin d'augmenter l'intensité du signal (figure 1.9.b pour la surface hydrogénée).
L'ajustement des spectres obtenus est réalisé à l'aide de quatre fonctions de Voigt bien identifiées [33]. Seules les largeurs à mi-hauteur diffèrent avec la valeur de l'énergie de passage, 0,4 eV pour celle à 8 eV contre 0,53 eV pour celle à 20 eV. Les deux pics principaux centrés à 99,43 et 100,05 eV correspondent au signal du silicium massif dédoublé par le couplage spin-orbite. L'intensité de la bande à plus haute énergie ($I_{1/2}$) est la moitié de celle à plus basse énergie. L'ajustement du signal expérimental nécessite l'ajout de deux pics ayant les mêmes caractéristiques que les pics principaux (mêmes largeurs à mi-hauteur, séparation en énergie de 0,62 eV et rapport d'intensité de 2) avec des intensités sensiblement plus faibles et décalés de 0,44 eV. Ces pics sont attribués aux atomes de silicium de surface reliés aux hydrogènes, ils présentent donc naturellement la même séparation due au couplage spin-orbite. Le rapport d'intensité de l'aire des pics du silicium massif sur celle des pics du silicium de surface (≈10) permet, grâce au rapport du nombre d'atomes en surface ($7{,}83\ 10^{14}$ cm^{-2}) sur le nombre d'atomes en volume ($5\ 10^{22}$ cm^{-3}), de remonter à la profondeur d'échappement. Celle-ci est ainsi estimée aux alentours de 15 Å, valeur correspondant à celle attendue pour les photoélectrons d'une énergie cinétique proche de 1480 eV (raie K_α de l'aluminium).

L'absence de contribution à haute énergie (102- 104 eV) montre que les atomes de silicium de surface ne sont pas oxydés. L'analyse quantitative des pics présents dans les zones Si2p, C1s et O1s renseigne sur la présence d'éventuels contaminants en surface. La large prédominance du signal du silicium (93,4% contre 1% pour O1s et 5,6% pour C1s) indique une très bonne propreté de notre surface compte tenu de l'affinité connue d'une surface hydrogénée pour les

contaminants extérieurs. Ce résultat apparaît même remarquable dans la mesure où l'analyse n'est pas faite très rapidement après préparation de la surface hydrogénée mais nécessite un transport de celle-ci de Palaiseau à Versailles (une trentaine de kilomètres).

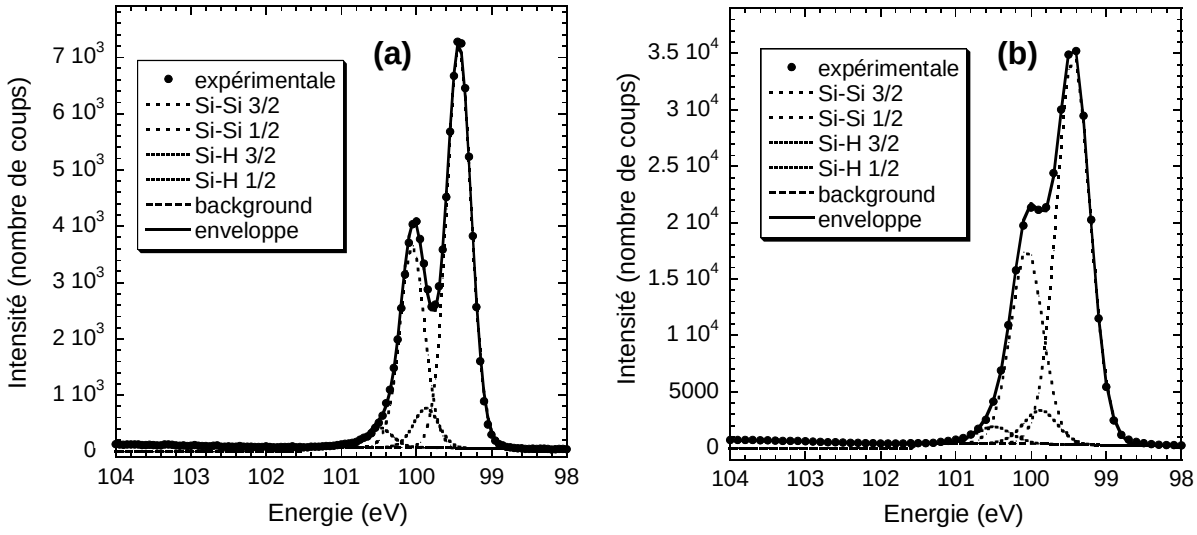


Figure 1.9 : Spectres XPS et leurs ajustements d'une surface de silicium hydrogénée dans NH_4F dans la zone Si2p (98-104 eV) pris pour une énergie de passage de 8 (a) et 20 (b) eV.

4-4- Photoluminescence du silicium cristallin

Les différentes caractérisations présentées permettent donc de considérer que les surfaces fraîchement hydrogénées obtenues sont vierges d'oxyde et que chaque site disponible est occupé par une liaison Si-H. Afin d'estimer la stabilité dans le temps de ces surfaces hydrogénées, la photoluminescence apparaît la méthode de choix. A la suite d'une excitation lumineuse (λ=508 nm pour les résultats présentés ici), les paires électron-trou créées par l'absorption des photons se recombinent par voie radiative ou non-radiative. La photoluminescence résulte de la recombinaison radiative. L'intensité de photoluminescence à 1.1 µm du silicium cristallin se trouve donc limitée par la recombinaison non-radiative. Lorsque celle-ci est principalement due aux défauts de surface, l'intensité varie comme l'inverse de la concentration de centres de recombinaison non radiative en surface. L'utilisation de cette technique dans des conditions où la courbure de bande est faible autorise à négliger les effets de la région peu étendue de charge d'espace.

Par rapport à la surface fraîchement hydrogénée exempte d'oxyde et choisie comme référence, une diminution de l'intensité de photoluminescence I_{PL} sera imputable à l'apparition en surface de traces d'oxyde ou de précurseurs d'oxyde (SiOH par exemple) dont la présence s'accompagne de la formation de tels centres de recombinaison non radiative.
L'intensité de photoluminescence dépend du temps de vie des porteurs dans le matériau massif τ_B et de la recombinaison de surface. En supposant la lumière absorbée en surface, l'intensité de photoluminescence I_{PL} est proportionnelle à $GL/(S+D/L)$ où G est le taux de création des photoporteurs, L la longueur de diffusion des photoporteurs dans le matériau ($L^2=D\tau_B$ avec D le coefficient de diffusion) et S la vitesse de recombinaison en surface. La figure 1.10 présente l'évolution au cours du temps du spectre de photoluminescence d'une surface de silicium hydrogénée laissée à l'air libre. L'intensité de photoluminescence a diminué dans ce cas de moitié dans un temps de l'ordre de la demi-heure. En supposant $S_0=0$ pour la surface fraîchement hydrogénée, on obtient

$$I_{PL0} / I_{PL1/2}=2=1+S_{1/2}L /D \text{ donc } S_{1/2} =D /L$$

Le temps de vie des porteurs est déterminé par la mesure du temps de vie de la photoconductivité consécutive à une excitation à 950 nm (création de porteurs loin de la surface). Pour un échantillon typique (résistivité 30-40 Ω cm pour le silicium utilisé pour la mesure de la figure 1.10), on obtient $\tau_B \approx 20$ µs. Avec $D \approx 20$ cm^2/s, on trouve L=200 µm et donc $S_{1/2}$ = 1000 cm/s. $S_{1/2}$ peut être exprimé par $S_{1/2} =\nu_{th}\sigma N_{t1/2}$ où ν_{th} est la vitesse thermique des charges ($(kT/m)^{1/2} \approx 10^7$ cm/s), σ la section efficace de recombinaison ($\sigma \approx 10^{-15}$ cm^{-2}) et $N_{t1/2}$ la concentration superficielle de centres de recombinaison non radiative créés [9].

Cette méthode apparaît donc sensible à des densités de défauts en surface de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} [34], soit un atome sur 10000 (7,83 10^{14} cm^{-2} atomes de surfaces pour Si(111)), bien plus faibles que la limite de détection des autres méthodes (spectroscopies XPS ou infrarouge).

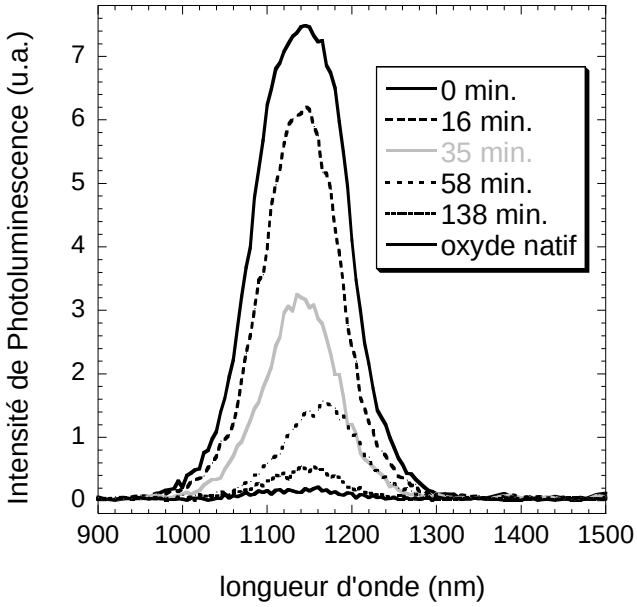


Figure 1.10 : Signal de photoluminescence d'une surface hydrogénée laissée à l'air ambiant à différents temps.

La photoluminescence confirme donc que pour éviter toute oxydation du substrat, l'étape suivante de greffage par substitution des atomes d'hydrogène liés à la surface de silicium par des molécules organiques doit être réalisée le plus rapidement possible. Cela se justifie d'autant plus qu'une fois greffée, la surface apparaît plus stable face à l'oxydation.

4-5- Caractérisation par la méthode de Mott-Schottky

Des mesures de capacité et l'étude des diagrammes de Mott-Schottky permettent de préciser les caractéristiques électroniques de l'interface et en particulier la courbure des bandes en fonction du potentiel appliqué. Par exemple, de telles mesures ont montré que la procédure de préparation d'une surface hydrogénée sur du silicium de type p peut altérer ses caractéristiques électroniques [35, 36]. Ces modifications ont été expliquées par l'incorporation d'atomes d'hydrogène dans le substrat au voisinage de la surface, responsables de la passivation des dopants.

Le montage présenté figure 1.11 permet de suivre l'évolution de la capacité différentielle C_{SC} de l'interface en fonction du potentiel appliqué U. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation de Mott-Schottky (pour un silicium de type p).

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{qN_A\varepsilon_S\varepsilon_0}(U_{FB} - U - \frac{kT}{q})$$

où q est la charge élémentaire, N_A la concentration de dopants actifs (ici accepteurs), ε_S la constante diélectrique du semi-conducteur (ici le silicium), ε_0 la permittivité du vide et U_{FB} le potentiel de bandes plates. Le tracé de C_{SC}^{-2} en fonction de U permet donc de remonter, à partir de la pente de la droite et de son abscisse à l'origine, à la concentration de dopants électriquement actifs N_A et au potentiel de bandes plates U_{FB}.

La solution électrochimique utilisée est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à la concentration de 0,01 mol.L^{-1}, la vitesse de balayage est de 0,1 V.min^{-1} (potentiels croissants pour silicium de type p et décroissant pour silicium de type n).

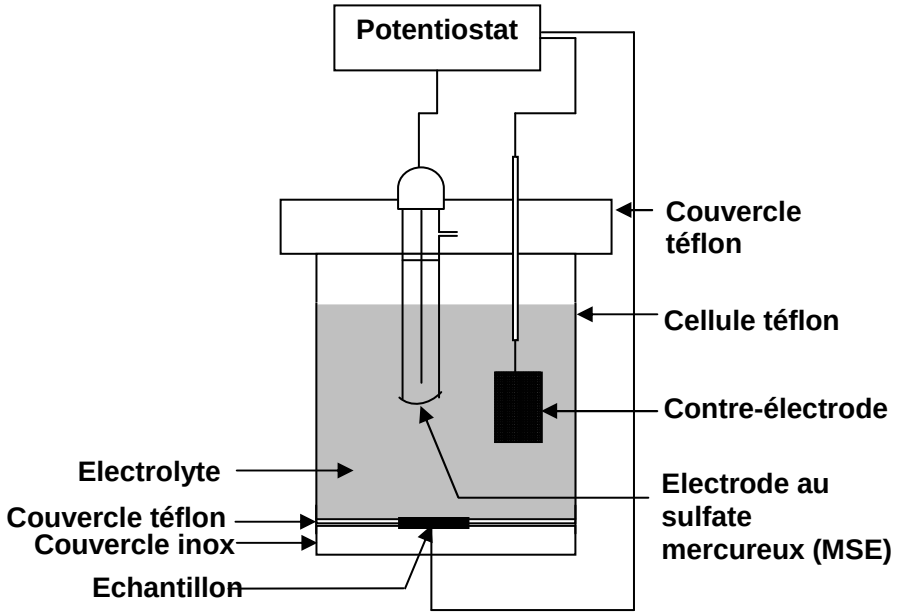


Figure 1.11: Schéma du montage électrochimique servant à effectuer les mesures de capacité différentielle.

La figure 1.12.a montre que la simple hydrogénation dans HF du silicium de type n (résistivité ≈ 10 Ω cm) permet d'obtenir la caractéristique attendue du diagramme de Mott-Schottky avec une zone bien linéaire. La partie non linéaire est due aux défauts à l'interface. De plus, la valeur de la pente de la partie linéaire permet d'obtenir une densité de dopants actifs (3,6 10^{14} cm^{-3}) correspondant à celle prévue par les abaques pour un silicium de cette résistivité [37]. Le potentiel de bandes plates alors obtenu est de -0,73 V / MSE.

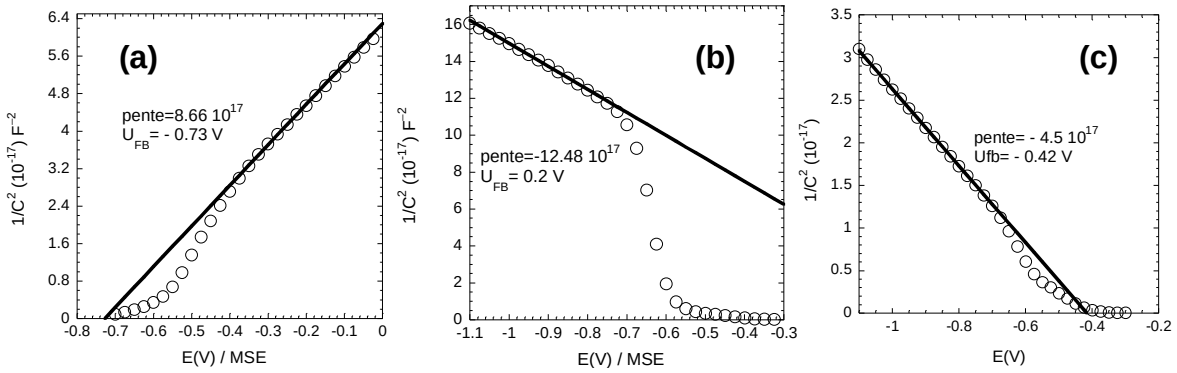


Figure 1.12 : Diagrammes de Mott-Schottky (solution H_2SO_4 0,01 mol.L^{-1}) de surfaces de silicium hydrogénées dans HF de type n (a), de type p avant (b) et après traitement thermique pendant 20 h à 450 °C (c).

La figure 1.12.b montre que pour la même préparation de surface, un silicium de type p (résistivité ≈ 30 Ω cm) présente une caractéristique anormale (écart d'un ordre de grandeur sur la concentration de dopants attendus) et une valeur de potentiel de bandes plates insensée. La présence d'atomes d'hydrogène proches de la surface peut être responsable de cette anomalie. En effet, l'hydrogène est connu pour neutraliser les accepteurs dans le silicium, ce qui peut conduire à la formation d'une couche superficielle compensée, qui affecte gravement la capacité de la charge d'espace. Afin de faire diffuser ces atomes d'hydrogène dans l'épaisseur de l'échantillon ou vers la surface où ils pourront être éliminés par un départ de molécules de dihydrogène H_2, un prétraitement thermique (≈ 20 heures à 450°C sous argon) est effectué avant de réaliser l'hydrogénation dans l'acide fluorhydrique . La figure 1.12.c montre alors que le résultat est concluant et permet de calculer à partir de la pente de la partie linéaire une concentration de dopants actifs (5 10^{14} cm^{-3}) correspondant à la valeur attendue pour un silicium de cette résistivité [36, 37]. Le potentiel de bandes plates alors obtenu est de -0,42 V / MSE.

La différence des potentiels de bandes plates pour le silicium entre un échantillon dopé p et un échantillon dopé n doit permettre d'approximer la valeur du gap du silicium (1,12 eV). En effet, l'écart entre les potentiels de bande plate ΔU_{FB} déterminés pour les siliciums de type p et n par les mesures de capacité permet de connaître l'écart entre les niveaux de Fermi des deux types de silicium (Figure 1.13).

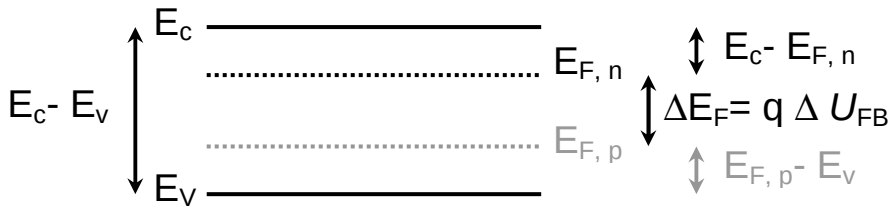


Figure 1.13 : Diagramme de bandes du silicium.

Il est d'autre part possible de connaître l'écart entre le niveau de Fermi de ces semi-conducteurs et la bande de conduction (de valence pour un silicium de type p).

Pour un semi-conducteur de type n : $$E_C - E_{F,n} = k_B T \ln(\frac{N_C}{N_D})$$

Pour un semi-conducteur de type-+ p : $$E_{F,p} - E_V = k_B T \ln(\frac{N_V}{N_A})$$

où N_C et N_V sont les densités d'états équivalentes des bandes de conduction et de valence respectivement (N_C= 2,8 10^{19} cm^{-3} et N_V= 1,0 10^{19} cm^{-3} à 300 K) et k_B la constante de Boltzmann. A 300 K, on a k_BT=0,026 eV. Pour les taux de dopage trouvés (N_D= 3,6 10^{14} cm^{-3} et N_A= 5,0 10^{14} cm^{-3}), l'écart entre le niveau de Fermi d'un silicium de type n et la bande de conduction est de 0,29 eV, celui entre le niveau de Fermi d'un silicium de type p et la bande de valence est de 0,26 eV [37]. L'écart entre les potentiels de bandes plates U_{FB} déterminés pour les échantillons de silicium de type p et n étudiés est de 0,31 eV. L'addition de ces valeurs permet de remonter au gap du silicium (figure 1.13) :

$$0,29 + 0,26 + 0,31 \approx 0,86 \text{ eV}$$

La différence avec la valeur attendue (1,12 eV) peut être attribuée à des dipôles de surface différents sur les deux types d'échantillons (les mesures de capacité sont effectuées dans une zone de potentiel différente sur les échantillons de type n et p).

Le résultat apparaît donc satisfaisant pour une préparation de la surface hydrogénée dans l'acide fluorhydrique. Néanmoins, pour les raisons présentées précédemment la procédure choisie est une préparation des surfaces hydrogénées dans NH_4F. Après le même traitement thermique, la surface hydrogénée dans NH_4F présente une caractéristique différente de celle préparée dans HF. En effet, la figure 1.14.a montre un changement de la pente de la partie

linéaire et un déplacement du potentiel de bandes plates par rapport à une surface obtenue par traitement dans HF. Cette nouvelle incorporation d'atomes d'hydrogène peut s'expliquer par la dissolution du silicium lors de son hydrogénation avec ce mode de préparation. Cette observation n'est cependant pas pénalisante, le chauffage réalisé à l'étape suivante pendant une vingtaine d'heures lors du greffage thermique de molécules organiques (présenté au chapitre 2) est suffisant pour se débarrasser, à l'instar du prétraitement thermique, des atomes incorporés près de la surface. Ainsi, la figure 1.14.b montre qu'une fois la surface greffée, le mode de préparation n'a plus d'incidence sur la pente du diagramme de Mott-Schottky : la pente trouvée précédemment est bien conservée, indiquant qu'aucun défaut électrique n'est apparu lors de la procédure de greffage thermique. Le potentiel de bandes plates n'est de plus que faiblement modifié (≈ 30 mV) par rapport à la surface hydrogénée.

Il est possible de déterminer la profondeur de pénétration *d* des atomes d'hydrogène au cours de la procédure d'hydrogénation dans NH_4F à partir de l'écart ΔU_{FB} entre les potentiels de bandes plates obtenus pour les deux types de préparation (HF et NH_4F). On a en effet [36]:

$$\Delta U_{FB} = \frac{qN_A}{\varepsilon_S} d^2$$

A partir de la valeur déterminée pour N_A de 5,0 10^{14} cm^{-3} et d'une différence ΔU_{FB} d'approximativement 0.5 V, une épaisseur de pénétration de 1,15 microns est obtenue.

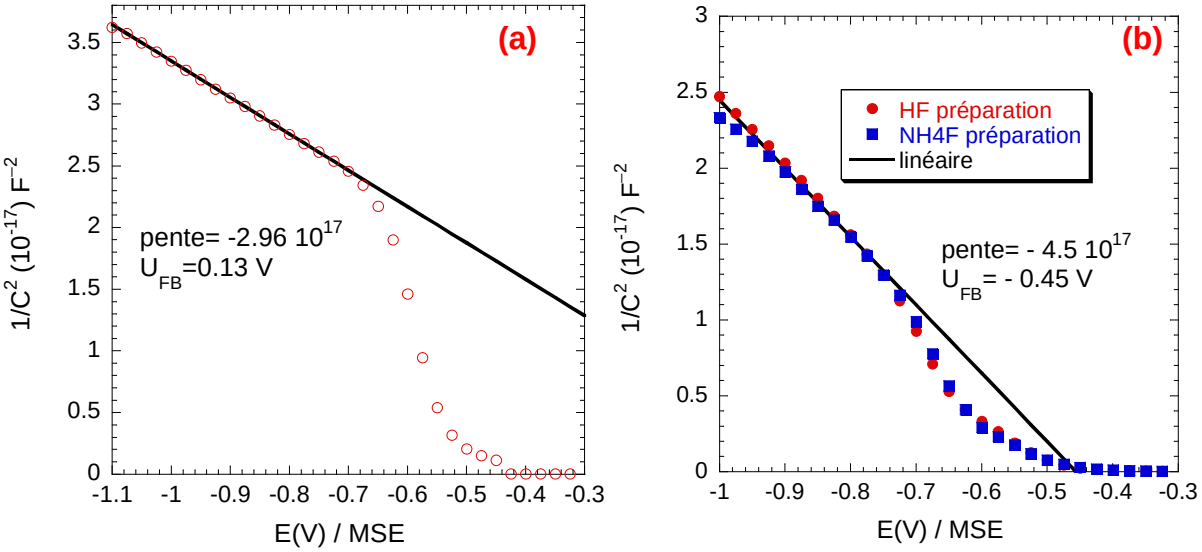


Figure 1.14 : Diagrammes de Mott-Schottky (solution H_2SO_4 0,01 $mol.L^{-1}$) de surfaces de silicium de type p prétraitées thermiquement après décapage et hydrogénation dans NH_4F (a) ; après greffage thermique d'une chaîne $–C_{10}H_{20}COOH$ pour des surfaces préparées dans HF et NH_4F (b).

5- Conclusion

Les différentes méthodes de caractérisation présentées dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence l'influence du mode de préparation de la surface de silicium sur ses différentes caractéristiques.

L'imagerie AFM et la spectroscopie infrarouge ont montré l'intérêt d'une préparation par la procédure utilisant le fluorure d'ammonium. La qualité topographique et chimique de ces surfaces de silicium hydrogénées destinées à être utilisées comme point de départ aux différentes fonctionnalisations a ainsi pu être mise en évidence. La planéité de la surface hydrogénée alors obtenue est visible en AFM et caractérisable en spectroscopie infrarouge en lumière polarisée ainsi qu'en spectroscopie XPS. La concentration superficielle de liaisons Si-H est calculable à partir des données cristallographiques des surfaces de silicium (111). Un tel plan cristallographique dans le silicium présente une concentration d'atomes en surface de 7,83 10^{14} at. / cm^2. Afin de disposer de ce contrôle morphologique de la surface et d'avoir accès ensuite à une quantification du nombre de molécules présentes, les surfaces modifiées étudiées dans le cadre du travail présenté ici ont donc été préparées par cette procédure utilisant le fluorure d'ammonium.

L'étude par photoluminescence de ces surfaces fraîchement préparées a permis d'assurer par sa plus grande sensibilité par rapport aux autres techniques, l'absence d'une quelconque oxydation de l'interface par cette méthode de préparation. Elle a par ailleurs permis de mettre en évidence les tout premiers stades de la dégradation de l'interface (apparition d'une concentration superficielle de défauts de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} en environ 30 minutes). Le greffage devra éviter toute oxydation de la surface et même assurer une passivation de celle-ci afin de conserver sa qualité sur des temps plus longs.

L'étude Mott-Schottky a soulevé l'importance pour le silicium de type p d'un prétraitement thermique assurant l'absence de défauts électriques associés à la présence d'atomes d'hydrogène au voisinage de l'interface. L'aspect pénalisant de l'incorporation dans la charge d'espace d'atomes d'hydrogène par la procédure choisie va néanmoins être éliminé par le choix d'un greffage par voie thermique qui sera justifié au chapitre suivant.

Chapitre 2: Préparation de surfaces greffées

La préparation de surfaces de silicium modifiées par des molécules organiques suscite un intérêt croissant depuis plus d'une dizaine d'années [3-5]. La robustesse de la liaison covalente Si-C servant d'accrochage aux molécules organiques greffées et la passivation à long terme obtenue assurent à ces systèmes une stabilité chimique convenable [38] et de bonnes propriétés électroniques [39]. De tels systèmes apparaissent idéaux comme surface de départ pour l'accrochage d'une grande variété d'espèces chimiques pouvant permettre des applications dans les domaines de la micro-électronique [40] (accrochage d'oxyde high κ) ou des biocapteurs : accrochage de molécules biologiques (dendrimères [41], protéines, ADN [6, 42]). Les surfaces terminées par des groupements acides sont spécialement intéressantes à cette fin. La caractéristique particulière de la titration acido-basique des groupements COOH de ces surfaces dites acides et mixtes sera étudiée précisément au chapitre suivant. Une méthode alternative de préparation de celles-ci par le traitement de surfaces dites alkyles dans un plasma doux oxydant sera étudiée au dernier chapitre.

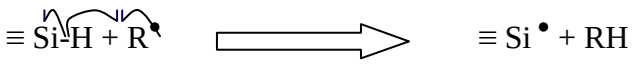
Ce chapitre présente dans une première partie un état de l'art de diverses méthodes mises en œuvre dans la réalisation de surfaces de silicium greffées par des monocouches organiques. Une seconde partie décrit les modes opératoires suivis dans ce travail pour la préparation de ces surfaces greffées à partir des surfaces hydrogénées dont la préparation a été présentée au chapitre précédent. Une dernière partie se concentrera sur la caractérisation de ces surfaces modifiées pour préciser leur stabilité chimique et leurs caractéristiques électroniques.

1- Etude bibliographique des surfaces greffées

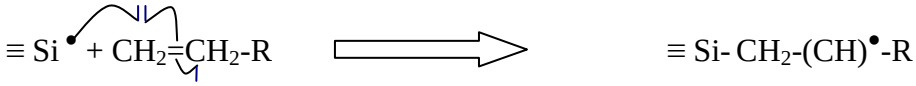
L'état de l'art présenté dans cette partie concerne les travaux réalisés pour l'obtention de surfaces de silicium modifiées par greffage direct de groupements organiques en phase liquide. Le greffage est obtenu par l'établissement d'une liaison covalente silicium-carbone à partir de la réaction d'une espèce chimique sur une surface de silicium hydrogénée dont les conditions d'obtention ont été précisées au chapitre précédent. Différentes méthodes de greffage peuvent être mises en oeuvre pour la préparation des surfaces greffées [3, 5, 38, 39]. Cette partie se concentrera sur les deux procédés utilisés dans le cadre de cette étude : les procédés chimiques pour lesquels la réaction mise en jeu est une hydrosilylation et les procédés électrochimiques utilisant des réactifs de Grignard. Bien d'autres voies ont été explorées dans la littérature, mais nous ne les avons pas utilisées au cours de ce travail.

1-1- Procédés chimiques.

Le premier exemple de monocouche organique greffée par une liaison covalente Si-C sur une surface de silicium hydrogénée a été obtenu par Chidsey et al dans les années 1990 [43]. Le greffage a été réalisé à partir d'un précurseur alcène en présence d'un initiateur radicalaire (peroxyde de diacyle) à 100°C pendant 1 heure. Le mécanisme proposé pour cette réaction dite d'hydrosilylation (insertion d'une liaison insaturée carbone-carbone dans la liaison silicium-hydrogène) est de type radicalaire. Les peroxydes sont en effet des espèces bien connues pour produire facilement des radicaux $R^{\bullet}$ (après départ de CO_2) capables de capter le proton de la liaison Si-H pour donner le radical silyle $Si^{\bullet}$.



Le radical formé réagit ensuite rapidement sur la double liaison de l'alcène pour créer la liaison covalente Si-C, le radical se déplaçant sur le carbone de la liaison insaturée n'intervenant pas dans la liaison Si-C (carbone en β).



Le radical carbone va à son tour capter un proton. Le proton le plus proche se situe sur le silicium adjacent. De cette manière, un nouveau radical silyle $Si^{\bullet}$ est formé et la réaction peut se propager de proche en proche.
Le point critique de ce mécanisme apparaît être l'activation de la réaction par la création du premier radical silyle. Les études menées ultérieurement par différents groupes ont décrit d'autres voies d'activation que la voie présentée précédemment et initialement utilisée.
Ainsi, le chauffage à une température supérieure à 150 °C permet d'effectuer la réaction [44]. Différents travaux menés notamment par le groupe de H. Zuilhof ont ensuite permis d'optimiser les conditions d'un greffage thermique [45]. Des monocouches denses ont ainsi été obtenues à partir d'alcènes aliphatiques possédant une longue chaîne carbonée (plus de 10 carbones) pour un chauffage à 200°C [46].
Afin de s'affranchir de l'utilisation de hautes températures, une méthode photochimique a également été mise au point par le groupe de Chidsey. Le clivage homolytique de la liaison Si-H a ainsi été obtenu par irradiation UV (λ<352 nm) d'une surface hydrogénée pendant 2 h, à température ambiante, en présence d'alcènes aliphatiques [47]. La réalisation du greffage est apparue également possible et même optimale pour une irradiation à des longueurs d'onde plus élevées (385 nm) [48].
La facilité de mise en œuvre de ces derniers procédés chimiques, par activation thermique et photochimique, a amené à les utiliser préférentiellement dans ce travail.

Une des limitations des procédés chimiques présentés précédemment repose sur la nécessaire utilisation d'alcènes contenant un nombre suffisant de carbones pour exister en phase liquide. On peut également remarquer que pour des raisons d'encombrement stérique, le recouvrement n'excède pas 50%, soit un site Si-H sur deux, dès que la chaîne greffée possède plus de deux carbones. En effet, l'étude cristallographique des surfaces de silicium (111) indique que la distance séparant deux atomes de silicium sur cette face cristalline est de 3,84 Å. Cet écart entre deux liaisons Si-H est incompatible avec une substitution de tous les hydrogènes par des molécules d'un diamètre de l'ordre de 4,3 Å [49]. Seules les surfaces méthyles peuvent être théoriquement obtenues avec un taux de greffage de 100% [50] mais ne sont pas accessibles par les méthodes chimiques précédemment présentées. Cette constatation a motivé l'utilisation de procédés utilisant des précurseurs différents, liquides pour un nombre inférieur de carbones dans la chaîne linéaire.

1-2- Procédés électrochimiques

Parmi les nombreux exemples de fonctionnalisation des surfaces de silicium par voie électrochimique, cette partie présentera uniquement le procédé mis en œuvre dans le cadre du travail présenté ici et utilisant les réactifs de Grignard (organomagnésiens RMgX). Parmi les autres procédés de greffage électrochimique, on peut mentionner la réduction cathodique des sels de diazonium, l'oxydation ou la réduction d'alcynes ainsi que la réduction d'halogénoalcanes.

Chazalviel *et al.* [50] ont été les premiers à mettre en œuvre l'utilisation de réactifs de Grignard (organomagnésiens RMgX) dans la préparation de monocouches alkyles greffées sur silicium. La liaison covalente Si-C se forme par réaction électrochimique entre une surface fraîchement hydrogénée et un organomagnésien.

Dans la première étape du mécanisme, les molécules d'organomagnésien RMgX forment par décomposition anodique des radicaux $R^{\bullet}$ ou $X^{\bullet}$ qui réagissent sur la surface hydrogénée (capture d'un proton) pour former les radicaux silyles selon une première étape identique à celle déjà observée lors des greffages par voie chimique. Le radical $\equiv Si^{\bullet}$ obtenu réagit alors avec une molécule d'organomagnésien et avec un trou h^+ (porteur majoritaire dans le silicium de type p préférentiellement choisi dans la voie présentée ici) pour former la liaison covalente ≡Si-C et le cation MgX^+.

$$\equiv Si^{\bullet} + RMgX + h^+ \longrightarrow \equiv Si\text{-}R + MgX^+$$

Cette méthode est apparue comme une méthode de choix pour l'obtention de chaînes courtes greffées sur silicium. Ainsi, l'obtention de surfaces $SiCH_3$ a été le premier exemple d'une surface complètement substituée par des liaisons covalentes Si-C [50]. Un autre avantage important de cette méthode est l'utilisation de composés très réactifs vis-à-vis de toutes les molécules polaires pouvant être présentes à l'état de traces dans les solutions de greffage et principales responsables de l'oxydation en surface du silicium. Les solutions ainsi utilisées seront donc automatiquement exemptes de tels contaminants.

Les diverses couches obtenues par les procédés chimiques et électrochimiques présentés ci-dessus ont été caractérisées par de nombreuses méthodes et sont apparues denses et ordonnées. Leur grande stabilité est assurée par la faible réactivité de la liaison covalente d'accrochage Si-C.

2- Préparation des surfaces greffées

Les méthodes chimiques utilisant des précurseurs alcènes permettent d'obtenir les couches les plus denses [51]. Dans le cadre du travail effectué, le greffage de chaînes alkyles a donc été réalisé par des activations thermiques et photochimiques quand la chaîne était suffisamment longue pour avoir un précurseur alcène liquide. Les températures d'ébullition de l'hexène et du pentène sont respectivement de 60 et 30°C. Les alcènes linéaires ne sont donc en phase liquide qu'à partir de 6 carbones dans la chaîne à température ambiante. Les monocouches constituées de chaînes plus courtes (nombre de carbones inférieur à 6) ont été préparées par greffage électrochimique à partir d'un précurseur organomagnésien. La préparation de couches contenant des groupements COOH nécessite pour le greffage l'utilisation d'un acide carboxylique comme précurseur et a donc été réalisée par voie chimique (une molécule protique détruirait le magnésien) pour des chaînes longues seulement.

La partie précédente a présenté le mécanisme des réactions de greffage de molécules organiques en phase liquide sur des surfaces hydrogénées de silicium utilisées dans ce travail. Cette partie se consacre à la description de la réalisation expérimentale de ces greffages.

2-1- Greffage chimique

La liaison covalente entre silicium et carbone se forme à partir d'un précurseur organique contenant une double liaison C=C par la réaction d'hydrosilylation suivante:

$$\equiv Si\text{-}H + H_2C{=}CH\text{-}R \xrightarrow[\text{thermique, catalytique, photochimique}]{\text{Activation}} \equiv Si\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

La nature du groupe R est variable : alkyle, terminaison carboxyle –COOH ou ester -COOR par exemple mais il est apparu, pour des raisons d'encombrement stérique, que la compacité était maximum avec des groupements alkyles. De telles surfaces seront dites des surfaces alkyles. Lorsque 100% des groupements terminaux seront des carboxyles –COOH, on parlera de surfaces acides. Les surfaces mixtes seront celles dont la terminaison comportera des

groupements méthyles $–CH_3$ et des groupements carboxyles –COOH. Ces surfaces mixtes présentent l'intérêt de contenir des groupements fonctionnels en possédant une compacité supérieure à celle de surfaces acides grâce à une concentration plus élevée de chaînes sans groupement fonctionnel au sein de la couche. Il convient ici de noter qu'une différence de réactivité des alcènes utilisés peut induire une différence entre la proportion de groupements fonctionnels dans la couche greffée et la proportion des différents réactifs dans la solution de greffage [51, 52]. Les pourcentages donnés ici pour nommer les surfaces mixtes correspondent aux pourcentages de groupements fonctionnels dans la couche greffée.

La faible polarité de la liaison Si-H la rend peu réactive. Il est donc nécessaire de l'activer afin d'initier la réaction d'hydrosilylation. Cette activation peut se faire par différentes voies : catalytique ($EtAlCl_2$ 15% à 80°C), photochimique (irradiation dans l'UV à λ=312 nm) ou thermique (chauffage à 200°C pendant une vingtaine d'heures). Seules ces deux dernières méthodes ont été utilisées dans ce travail pour préparer des surfaces modifiées et seront donc détaillées au niveau des procédures expérimentales.

La verrerie utilisée dans les greffages est soigneusement lavée dans des solvants organiques (éthanol au minimum) puis au détergent (TFD4 de Franklab). La verrerie et les différents ustensiles (bouchons, tuyaux d'arrivée d'argon) sont ensuite rincés à l'eau ultra pure et séchés à l'étuve au moins une nuit. Ce souci de toujours travailler en absence totale d'eau et d'oxygène amène également à dégazer l'ensemble des solutions à chaud sous argon. Le décène utilisé (95% Acros Organics) est de plus purifié sur colonne de silice avant utilisation afin d'éliminer l'eau et toutes les impuretés résiduelles. Le Fluorisil est utilisé pour sa capacité à capter les molécules protiques grâce à ses groupements MgO.

Comme indiqué précédemment, la surface Si-H doit être préparée le plus tard possible pour éviter une éventuelle oxydation du silicium avant le début du greffage. L'hydrogénation du silicium est donc réalisée au dernier moment, une fois le réactif purifié.
L'échantillon fraîchement hydrogéné est introduit dans le Schlenk contenant la solution purifiée et dégazée sous argon. Le mélange est maintenu une vingtaine de minutes à température ambiante puis le Schlenk est fermé hermétiquement grâce à ses robinets en téflon. Il convient alors de différencier les deux types d'activation de la réaction d'hydrosilylation.

Pour réaliser un greffage thermique, le Schlenk est placé pendant une vingtaine d'heures dans un bloc chauffant à environ 200°C. L'ébullition et le reflux du décène ($T_{éb}$=180°C), sont observés à l'intérieur du Schlenk. Une photographie du montage est donnée sur la figure 2.1.a.

Pour réaliser un greffage photochimique, le Schlenk est placé pendant trois heures dans un réacteur UV (figure 2.1.b). Celui-ci est constitué d'une chambre métallique contenant 8 tubes UV (λ=312 nm). La puissance d'irradiation fournie à l'échantillon est de 6 mW cm^{-2}.

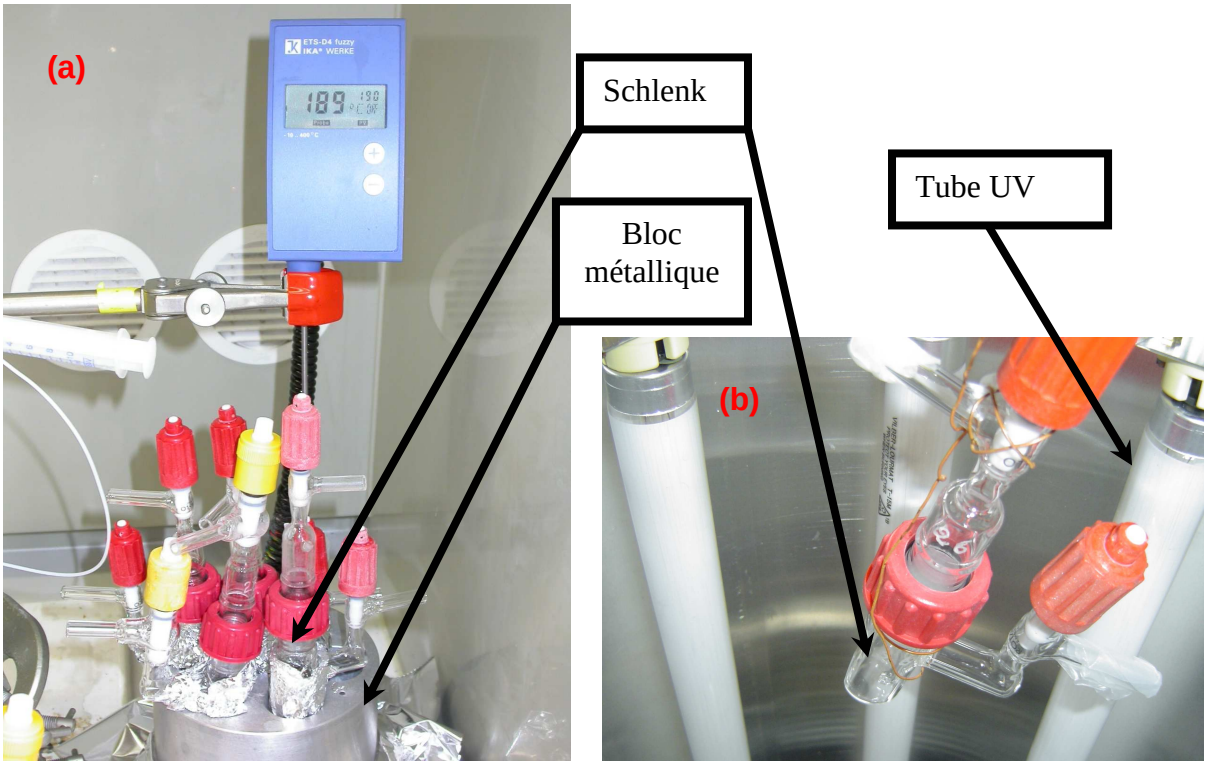


Figure 2.1 : Photographies des réalisations expérimentales de greffages thermiques (a) et photochimiques (b).

Après réaction, le Schlenk est sorti du réacteur UV dans le cas du greffage photochimique ou du bloc métallique dans le cas du greffage thermique et est laissé sous la hotte où il se refroidit jusqu'à température ambiante.

Le rinçage de l'échantillon greffé sorti du Schlenk dans lequel a eu lieu la réaction dépend du type de molécules greffées. Dans le cas de chaînes alkyles, l'échantillon est rincé successivement dans le tétrahydrofuranne et le dichlorométhane (de qualité HPLC) pour éliminer d'éventuels résidus adsorbés en surface. A la suite de ces deux rinçages, la surface est parfaitement hydrophobe et réfléchissante. Elle est stable vis-à-vis de l'oxydation mais est

néanmoins conservée sous atmosphère d'azote avant les caractérisations ou fonctionnalisations ultérieures. En effet, seuls 50% des sites étant greffés, la surface présente toujours des sites susceptibles d'être oxydés.

Dans le cas de surfaces mixtes contenant des groupements COOH dans la couche organique, le rinçage diffère. En effet, après un rinçage dans les solvants usuels (THF, CH_2Cl_2), des molécules de réactifs restent adsorbées. Des molécules d'acide undécylénique en solution n'ayant pas réagi forment avec les chaînes acides greffées en surface des dimères via des liaisons H entre leurs groupements terminaux carboxyliques respectifs (figure 2.2). La méthode mise au point par A. Faucheux *et al.* [51, 53] met en évidence un parfait nettoyage des surfaces avec un rinçage dans l'acide acétique à chaud (70°C) sous argon. On peut ici noter qu'aucune méthode de rinçage n'est apparue totalement satisfaisante dans le cas d'une très faible quantité d'acide dans la couche. Le solvant doit en effet être suffisamment protique pour solubiliser les groupements COOH et permettre une rupture des dimères tout en ayant suffisamment d'affinité pour la surface très hydrophobe composée en large majorité de groupements alkyles (ce qui n'est pas le cas de l'acide acétique).

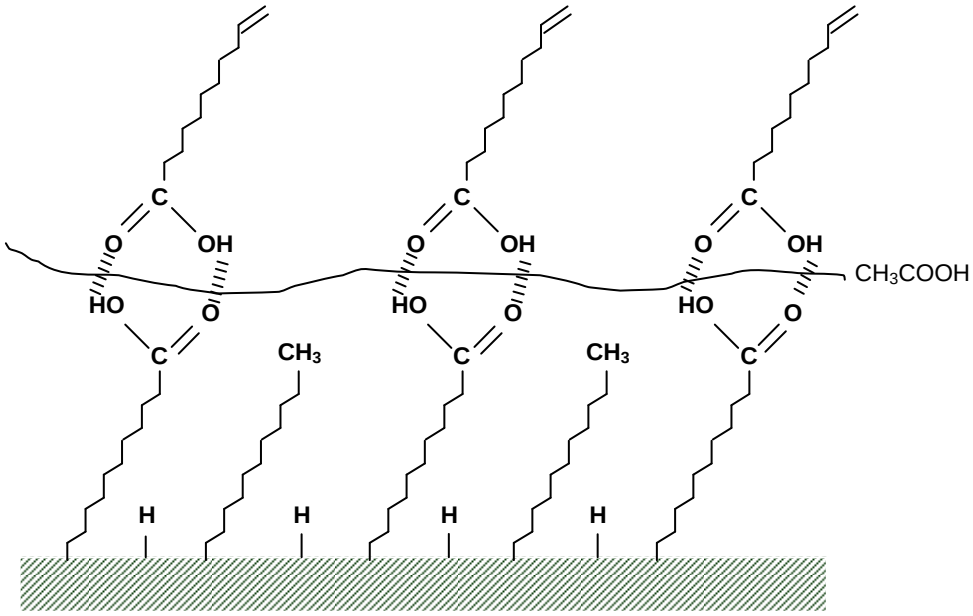


Figure 2.2: Principe de l'action de l'acide acétique à chaud pour le rinçage des surfaces acides [51].

2-2- Greffage électrochimique

Le silicium utilisé dans les greffages électrochimiques sera de préférence faiblement résistif pour assurer un greffage homogène des surfaces. Il n'aurait lieu qu'au voisinage du contact électrique dans le cas d'un silicium hautement résistif.

La liaison covalente Si-C se forme par réaction électrochimique entre une surface fraîchement hydrogénée et un organomagnésien. L'équation bilan peut s'écrire ainsi (h^+ représente les trous, porteurs majoritaires dans le silicium de type p).

$$\equiv Si\text{-}H + 2\,RMgX + 2h^+ \longrightarrow \equiv Si\text{-}R + RH + 2MgX^+$$

Les composés organomagnésiens sont connus pour être des composés très réactifs. L'étude de la réactivité comparée des organomagnésiens montre une influence de la nature de l'halogène. La réactivité augmente avec la taille de l'atome d'halogène, les iodures d'alkylmagnésien seront donc utilisés en priorité (la comparaison des rayons des halogènes donne $r_I > r_{Br} > r_{Cl}$). Afin d'assurer la stabilité du réactif magnésien (réaction spontanée à l'air pour former de la magnésie MgO), le greffage se déroule dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote.

La surface fraîchement hydrogénée est installée sur un plateau en téflon (30×30 cm) en compagnie de la verrerie et des différents ustensiles nécessaires au greffage. Ce plateau se compose notamment d'une pince métallique pour manipuler l'échantillon, de 3 béchers, de 2 seringues pour prélever les liquides anhydres (solvants, organomagnésien) via un septum, d'un support pour suspendre l'échantillon et de la cellule en téflon dans laquelle aura lieu la réaction (figure 2.3.a). Avant l'introduction dans la boîte à gants, l'ensemble est placé pendant 30 minutes dans le sas d'introduction relié à une pompe à vide.

Dans la boîte à gants, la surface hydrogénée est introduite dans la cellule électrochimique en téflon (figures 2.3.b et 2.3.c) contenant le réactif organomagnésien RMgX dilué dans un solvant anhydre (éther ou THF) sous atmosphère inerte. Un courant anodique de 1 mA entre la surface et une contre électrode en cuivre en contact avec la solution présente dans la cellule est maintenu pendant 5 minutes. La surface est ensuite entièrement plongée dans le bain de magnésien, puis dans un bain du solvant dans lequel était dilué le magnésien (éther anhydre ou THF anhydre) et enfin dans le bromobutane pour détruire les dernières traces de magnésien par la réaction du couplage de Wurtz ($R\text{-}MgX + R'\text{-}X \rightarrow R\text{-}R' + MgX_2$) avant la sortie de la boîte à gants. L'échantillon est ensuite rincé dans de l'éthanol de qualité VLSI

avant d'être stocké sous argon dans l'attente d'une caractérisation ou d'une fonctionnalisation.

Une grande vigilance est à respecter pour neutraliser en toute sécurité, par ajout goutte à goutte d'éthanol sous la hotte, les solutions utilisées contenant le magnésien encore très réactif à la sortie de la boîte à gants.

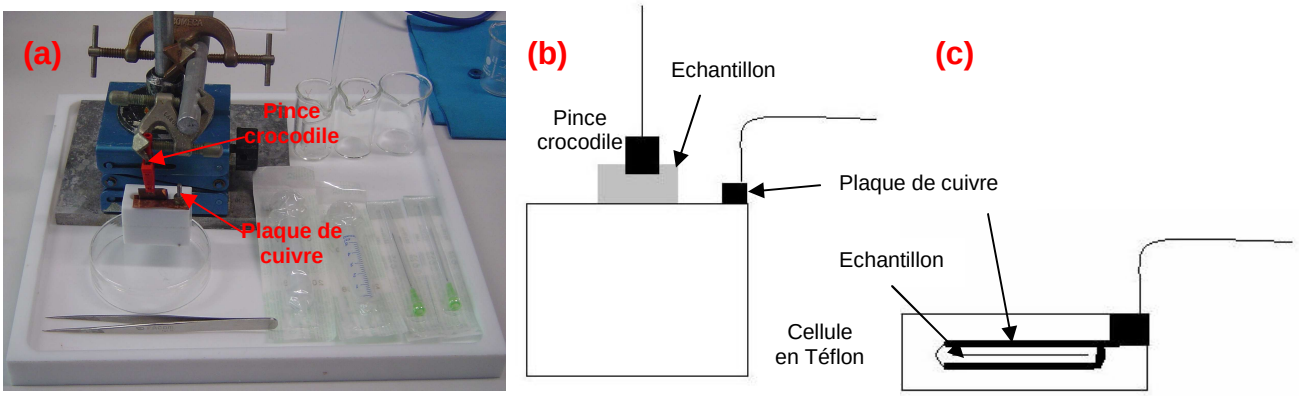


Figure 2.3 : Plateau en téflon contenant le matériel nécessaire au greffage électrochimique (a) Schémas de la cellule dans laquelle a eu lieu le greffage électrochimique, vue de côté (b) et vue de dessus (c).

Grâce aux liaisons covalentes Si-C formées entre la surface et les molécules greffées, les couches organiques obtenues sont compactes, résistantes chimiquement et passivantes vis-à-vis de l'oxydation du silicium. Différentes méthodes, décrites dans la partie suivante, ont été mises en œuvre pour préciser ces caractéristiques et obtenir des renseignements sur les propriétés électriques de ces systèmes ainsi que sur la stabilité à l'air ambiant et en milieu tamponné.

3- Caractérisations des surfaces greffées

La caractérisation des surfaces hydrogénées modifiées par des chaînes alkyles a été réalisée par diverses techniques d'analyse. La microscopie à force atomique (AFM) a permis de contrôler la morphologie de surface (*cf.* annexe 1). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale (IR- ATR, *cf.* annexe 2) associée à la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été utilisées pour identifier la nature chimique du système silicium- couche organique. Des caractérisations électriques ont également été menées. Des mesures de photoluminescence (PL) renseignent sur la qualité électrique de l'interface (en terme de concentration de défauts) et sur sa passivation dans le temps à l'air libre. Réalisées *in situ*, d'autres mesures de PL associées à des mesures de photopotentiel de surface SPV renseignent sur la stabilité des surfaces en milieu aqueux à différents pH. Associées à des mesures de capacité et aux diagrammes de Mott-Schottky, les mesures de photopotentiel de surface renseignent également sur l'influence de la présence d'une couche organique greffée à la surface d'un semi-conducteur et sur les courbures de bandes du matériau.

3-1- Images AFM des surfaces greffées

La morphologie des surfaces greffées est contrôlée par imagerie AFM. La comparaison entre les images de la surface de départ (figure 1.4) et celles obtenues après greffage (figure 2.4) montre une conservation de sa qualité, ce qui est cohérent avec la formation d'une couche homogène sur la surface et l'absence d'amas d'oxydes ou de résidus indésirables physisorbés qui auraient pu se former pendant le greffage. La même qualité est obtenue sur les surfaces acides ou mixtes rincées suivant la procédure mise au point par Faucheux *et al.*[53]

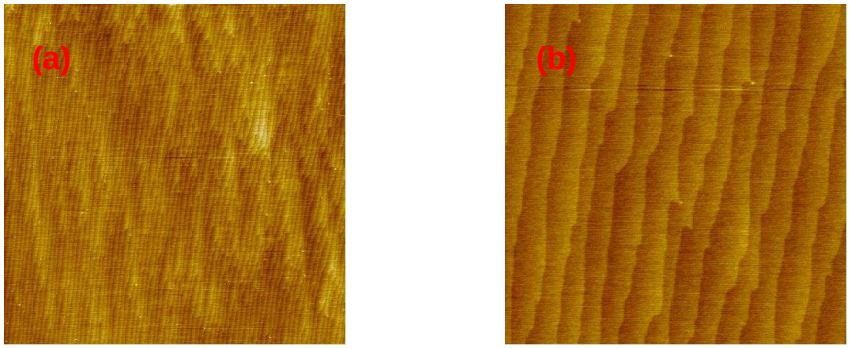


Figure 2.4 : Images AFM d'une surface Si(111)-$C_{10}H_{21}$ de type n préparée par un greffage photochimique (a) 5×5 µm (b) 2×2 µm.

3-2- Spectroscopie Infrarouge

3-2-1- Surfaces alkyles

La présence des chaînes alkyles en surface est mise en évidence par spectroscopie infrarouge en mode ATR (description en annexe 2). La figure 2.5.a présente le spectre infrarouge dans la zone 900-3500 cm^{-1} d'une surface $SiC_{10}H_{21}$ préparée thermiquement. La surface hydrogénée étant prise comme référence, la présence du pic négatif à 2083 cm^{-1} en polarisation *p* montre une disparition de liaisons Si-H au profit d'autres liaisons. Ce pic négatif apparaît superposé à un petit pic positif beaucoup plus large, correspondant aux liaisons Si-H non substituées (au maximum, seulement 50% des liaisons Si-H initiales ont été remplacées par des liaisons Si-C). Son aire doit être environ égale à la moitié de celle du pic fin et intense initial. L'élargissement du pic est dû au changement d'environnement des liaisons Si-H restantes qui sont désormais en interaction avec les molécules greffées présentes après modification.

La preuve du greffage effectif est donnée par la présence des chaînes alkyles révélée par les vibrations des groupements CH_2 et CH_3. L'ensemble des vibrations associées aux liaisons C-H n'est pas visible. Certaines, peu intenses et dans la zone où absorbe le silicium, ne sont pas aisées à mettre en évidence. La déformation dans le plan de l'angle H-C-H (scissoring), notée δCH_2, donne un pic à 1465 cm^{-1} mais les vibrations les plus visibles et caractéristiques des groupements CH sont situées sur le spectre entre 2800 et 3000 cm^{-1} (figure 2.5.b) et correspondent aux vibrations d'élongations symétrique et antisymétrique, ν_s et ν_{as} des groupements CH_2 et CH_3.

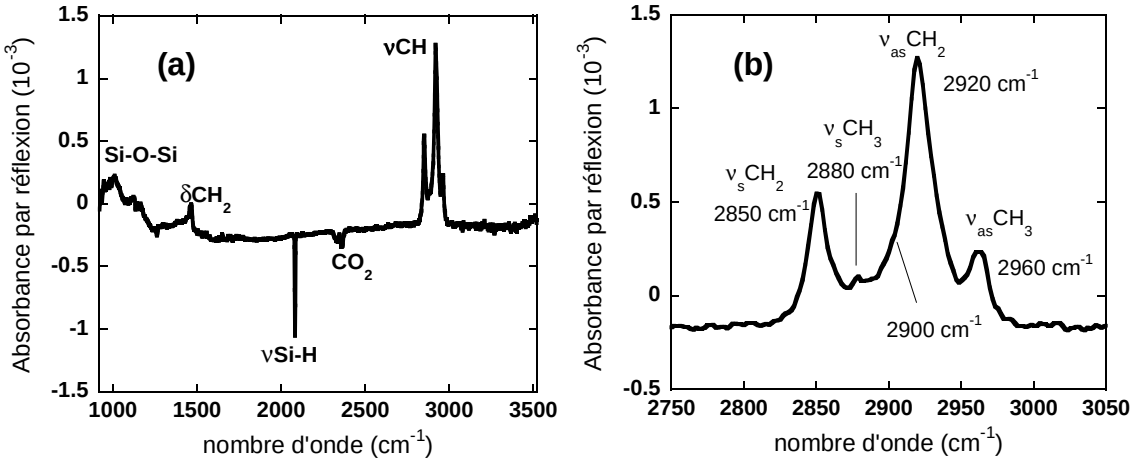


Figure 2.5 : Spectre infrarouge en polarisation *p* en géométrie ATR d'une surface décyle préparée par voie photochimique (a) de 920 à 3500 cm^{-1} (b) dans la région des νC-H.

L'ajustement de ce massif à partir de fonctions pseudo-Voigt nécessite l'ajout d'un cinquième pic situé à 2900 cm^{-1}. Celui-ci peut être attribué au deuxième harmonique de la vibration δCH_2 à 1465 cm^{-1}, renforcé par une résonance de Fermi avec le pic $\nu_s CH_2$ à 2850 cm^{-1}. Par ailleurs, la présence de plusieurs harmoniques renforcés par résonance de Fermi dans le voisinage du pic $\nu_{as} CH_2$ à 2920 cm^{-1} [54] explique la forme non triviale de ce pic et renforce le choix de s'intéresser principalement au pic $\nu_s CH_2$ pour réaliser une analyse quantitative des spectres [51].

L'attribution des pics composant ce massif est donc clairement réalisée et permet d'effectuer un ajustement correct de celui-ci. A contrario, il convient de rester très prudent quand la taille des chaînes greffées diminue. La figure 2.6.a donne le spectre infrarouge d'une surface propyle, préparée par greffage électrochimique dans une solution d'iodure de propylmagnésium. L'attribution des différents pics est ici bien moins aisée. En particulier, les contributions observées à 2870 et 2930 cm^{-1}, proches des nombres d'onde où apparaissent habituellement les vibrations des groupes CH_2, sont anormalement faibles pour être attribuées aux groupes CH_2. Afin d'éliminer l'éventuelle influence de la surface plane sur le spectre du n-propyl ainsi que l'hypothèse d'un réarrangement des radicaux sous la forme isopropyle au cours de la procédure de greffage, le spectre infrarouge d'une solution commerciale de trichloropropylsilane (Aldrich) a été enregistré en déposant une goutte de liquide entre deux pastilles de BaF_2. La figure 2.6.b donne le spectre infrarouge en transmission obtenu. La forme du massif pour les vibrations C-H est identique pour les deux spectres (surface SiC_3H_7 et molécule $Cl_3SiC_3H_7$). Le faible décalage vers les grands nombres d'onde (5-10 cm^{-1}) des maxima des pics d'absorption de la molécule $Cl_3SiC_3H_7$ (figure 2.6.b) peut être attribuable à la présence des 3 atomes de chlore au voisinage direct de l'atome de silicium de la liaison silicium-carbone.

Des calculs de simulation numérique ont confirmé les attributions non triviales suggérées par les spectres infrarouges enregistrés et ont permis de proposer des attributions aux différents modes observés dans le cas des molécules de trichloropropylsilane [55] et de propylsilane [56]. Les mêmes difficultés dans l'attribution des différentes bandes d'absorption se rencontrent dans les molécules pour lesquelles d'autres chaînes très courtes sont reliées aux atomes de silicium et nécessitent en conséquence des calculs compliqués (éthylbromosilane [57] ou éthylsilane [58]).

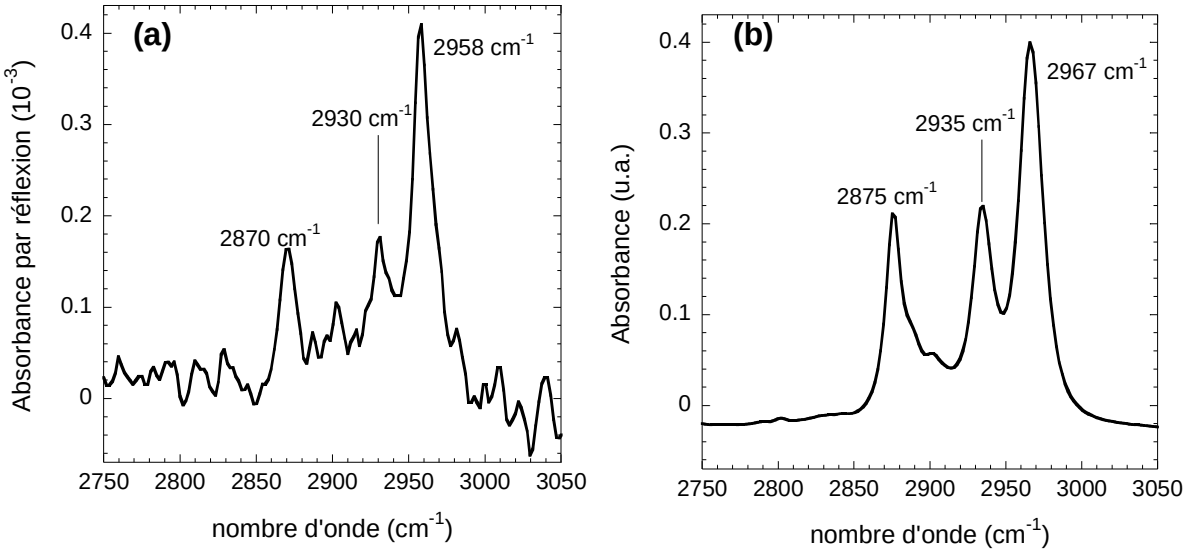


Figure 2.6 : Spectres infrarouges (a) en géométrie ATR en polarisation *p* d'une surface propyle préparée par voie électrochimique dans la région des νC-H (2750-3050 cm^{-1}) (b) en transmission de trichloropropylsilane.

3-2-2- Surfaces acides

La figure 2.7 présente le spectre infrarouge d'une surface acide ($SiC_{10}H_{20}COOH$) préparée par greffage photochimique à partir d'acide undécylénique pur et correctement rincée (acide acétique à chaud [53]). La preuve du greffage effectif est donnée par les pics associés aux vibrations des différentes liaisons de la molécule greffée. Les deux pics situés à 1288 cm^{-1} et 1415 cm^{-1}, associés aux vibrations du groupement fonctionnel C-OH, sont observés avec des rapports d'intensité avec le pic C=O à 1710 cm^{-1} identiques à ceux observés pour l'acide liquide. Ceci montre que les fonctions acides sont préservées lors du greffage, et que ce dernier s'opère bien par la double liaison C=C. Le massif C-H est uniquement composé dans ce cas des signaux associés aux groupements CH_2 (tous les groupements terminaux étant des carboxyles COOH). La comparaison dans la zone 900-1200 cm^{-1} des figures 2.5.a et 2.7 montre de plus une quantité plus faible de silice pour une surface $SiC_{10}H_{20}COOH$ que pour une surface $SiC_{10}H_{21}$.

Le taux de greffage de telles surfaces par les chaînes organiques peut être déterminé à partir d'une analyse quantitative des spectres infrarouges (présentée par A. Faucheux [53]).

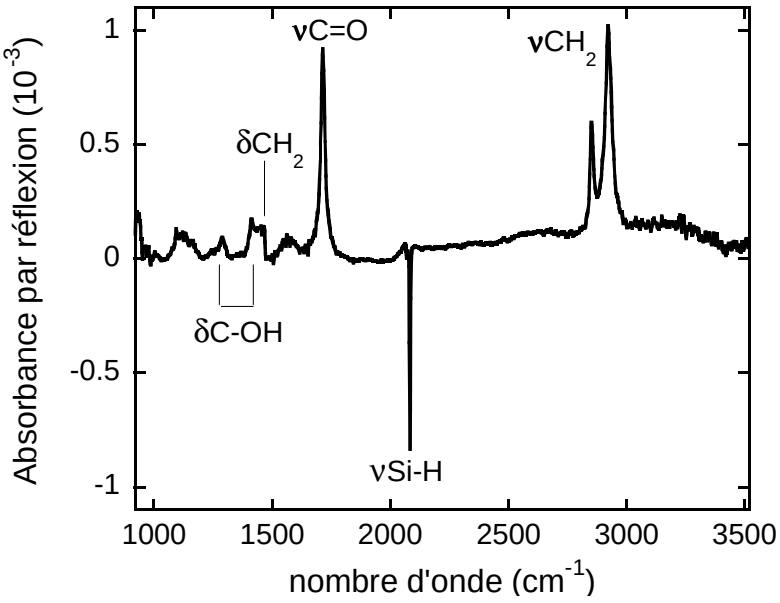


Figure 2.7 : Spectre infrarouge, en géométrie ATR, en polarisation *p*, de 920 à 3520 cm^{-1}, d'une surface acide préparée par voie photochimique.

3-3- Spectroscopie de photoélectrons X des surfaces alkyles.

3-3-1- Surfaces décyles

La nature chimique des surfaces alkyles est également contrôlée par spectroscopie XPS. La figure 2.8.a montre la zone Si2p d'une surface $SiC_{10}H_{21}$ préparée par greffage thermique. Le spectre obtenu est très proche de celui obtenu à l'étape précédente, pour la surface hydrogénée (figure 1.9), confirmant la faible oxydation en surface au cours du greffage (pic à peine perceptible vers 103 eV). Il est de plus remarquable que l'ajustement des pics attribués à la contribution des atomes de silicium en surface présente les mêmes caractéristiques que pour la surface hydrogénée.

L'étude dans la zone du carbone C1s apporte une preuve du greffage effectué. L'ajustement du massif nécessite la présence de trois pics. La contribution principale située à 285 eV est attribuée aux carbones de la chaîne alkyle greffée reliés exclusivement à 1 ou 2 autres atomes de carbone (uniquement liaisons C-C et C-H). Une contribution d'intensité plus faible est située à – 0,9 eV de la contribution principale. L'hypothèse communément admise attribue ce pic à l'atome de carbone lié à l'atome de silicium de surface via la liaison covalente Si-C formée lors du greffage [33]. Ce décalage en énergie vient de la différence d'électronégativité entre un atome de silicium (X=1,9) et en atome de carbone (X=2,55) [59-61]. Le rapport de

l'aire correspondant au carbone ponté au Si (1 par chaîne) à celle correspondant aux autres carbones (9 par chaîne) est de l'ordre de 20. Cette valeur surprenante peut s'expliquer au moins en partie par le fait que le carbone engagé dans la liaison Si-C est masqué par rapport aux autres atomes de carbone. La contribution supplémentaire à 286,5 eV ajoutée pour l'ajustement est attribuée à la présence de contaminants organiques sur la surface.

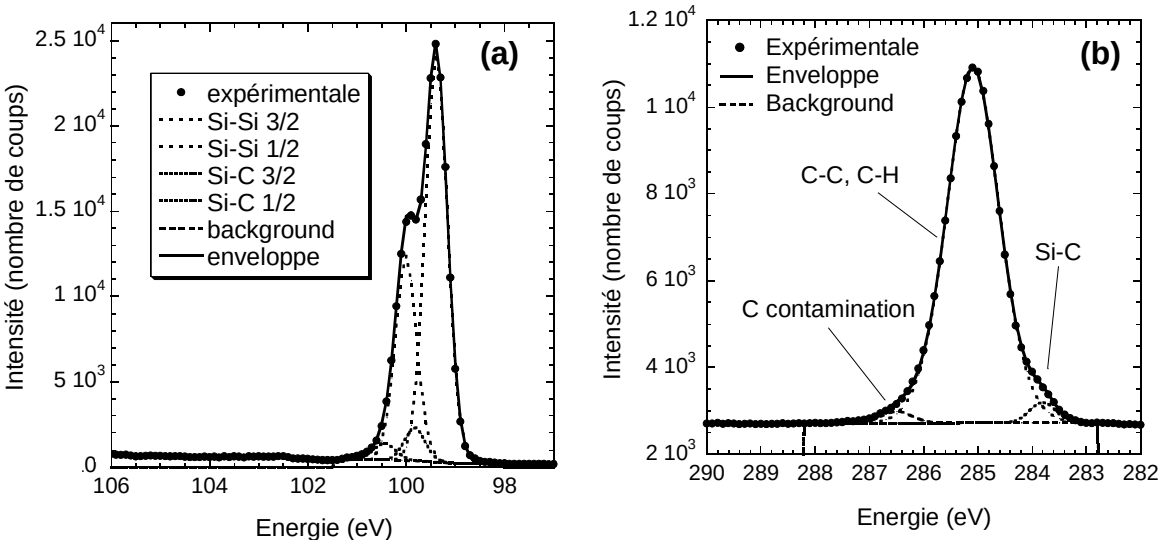


Figure 2.8 : Spectres XPS dans la zone Si2p (a) et C1s (b) et leurs ajustements pour une surface décyle.

3-3-2- Surfaces méthyles

Afin d'affiner cette attribution de la contribution du carbone lié au silicium autour de 284 eV, l'étude par spectroscopie XPS des surfaces méthyles semble essentielle dans la mesure où un seul type de carbone, lié au silicium et donc situé à une faible énergie de liaison, est attendu. La caractérisation des surfaces planes $SiCH_3$ en XPS apparaît de plus indispensable car le faible moment dipolaire dynamique de la vibration d'élongation d'un groupe méthyle rend très difficile la caractérisation d'une telle surface en spectroscopie infrarouge, y compris en géométrie ATR. Ces groupes méthyles sont en effet en très faibles quantités. Ce moment est de plus pénalisé par la présence de l'atome de silicium entrant dans la liaison Si-C d'accrochage (moment dipolaire dynamique d'un C-H environ deux fois plus faible dans ≡Si-CH_3 que dans ≡C-CH_3).

La grande stabilité des surfaces méthyles, notamment étudiée par des études de décomposition en température [62], autorise un traitement thermique de la surface greffée à 400°C sous ultravide pendant 5 minutes préalable à la mesure XPS. L'objectif de ce traitement est de désorber les éventuels contaminants organiques présents en surface.

La figure 2.9.b montre pour cette surface la zone C1s du spectre XPS. Le spectre présente effectivement un pic centré à 284,3 eV et attribué sans hésitation au carbone lié au silicium. L'absence de contributions situées à de plus grandes énergies de liaison valide l'absence d'une quelconque contamination organique des surfaces $SiCH_3$ à l'issue du traitement thermique à 400°C. L'ajustement parfait du signal expérimental nécessite par contre l'ajout d'une contribution située à une énergie de liaison exceptionnellement basse (283,4 eV). En l'absence de données relatives à une telle valeur d'énergie dans la zone C1s, l'hypothèse avancée attribue cette contribution à des atomes de carbone reliés à deux atomes de silicium. Ces atomes de carbone peuvent avoir deux origines.

- Ils peuvent être situés sur les sites de bords de marche déjà mis en évidence lors de l'étude par spectroscopie infrarouge des surfaces hydrogénées (présence rémanente d'une faible contribution en polarisation *p* de vibrations Si-H non associées aux atomes de terrasses).
- Ils peuvent également provenir d'un réarrangement en surface survenu lors du traitement thermique à 400 °C.

La figure 2.9.a montre de plus une conservation de l'intégrité du signal Si2p du silicium à la suite de ce traitement thermique (pas de contributions autour de 103 eV attribuables à la présence de silice) et donc l'absence d'une quelconque oxydation en surface.
Le rapport des aires additionnées correspondant aux signaux C1s/Si2p est de l'ordre de 7,5% pour les surfaces méthyles alors qu'il était de 50 % pour les surfaces décyles comportant pourtant 10 fois plus d'atomes de carbone dans la couche greffée. La compacité supérieure des surfaces méthyles (pouvant atteindre théoriquement un taux de couverture de 100% [50]) peut en partie expliquer le rapport supérieur à la valeur attendue de 5%. Différents autres effets présents pour la surface décyle se rajoutent également comme par exemple la faible présence dans la zone Si2p d'une contribution d'atomes de silicium oxydés.

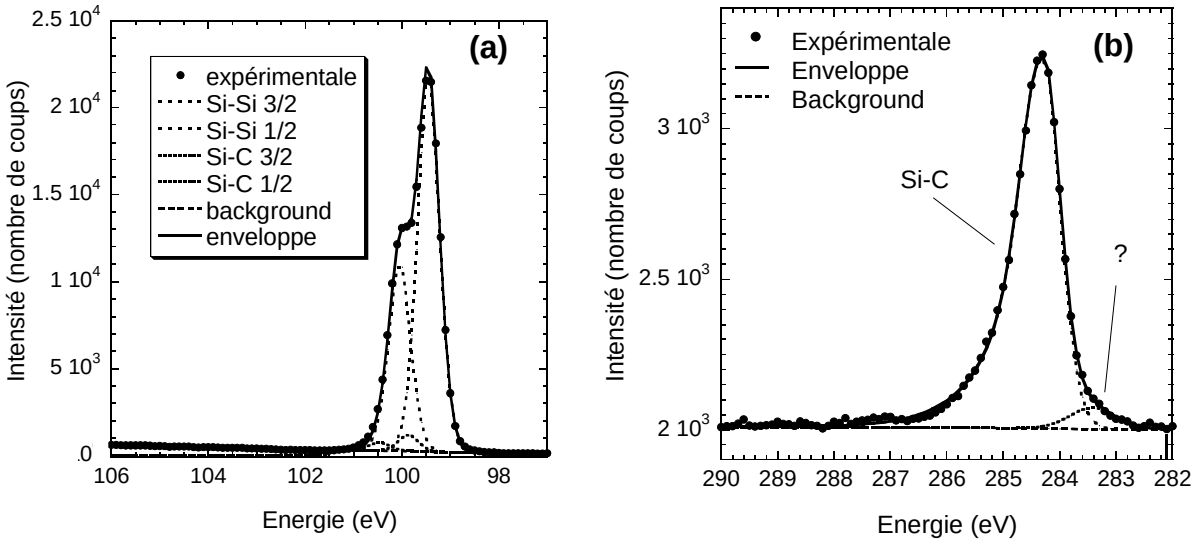


Figure 2.9 : Spectres XPS dans la zone Si2p (a) et C1s (b) et leurs ajustements pour une surface méthyle après un traitement thermique sous ultravide à 400°C pendant 5 minutes.

Les surfaces méthyles, connues pour être les plus passivantes pour le silicium grâce à leur taux de couverture supérieur à celui des autres surfaces alkyles [50], apparaissent en contrepartie fortement sensibles à la contamination extérieure. Ainsi la figure 2.10.a présente la zone C1s d'une surface $SiCH_3$ fraîchement greffée avant traitement thermique. Le pic associé aux atomes de carbone liés de façon covalente aux atomes de silicium de surface est toujours clairement identifié vers 284 eV. Des pics supplémentaires apparaissent par rapport à la figure 2.9.b. correspondant à des carbones de contamination (éliminés précédemment par le traitement thermique). D'après la procédure de préparation des surfaces méthyles, des hypothèses peuvent être avancées concernant la nature de ces contaminations.

Les carbones de type alkyles responsables de la contribution vers 285 eV peuvent provenir d'alcanes adsorbés obtenus lors du rinçage de la surface dans l'halogénoalcane par réaction avec le magnésien (synthèse de Wurtz $RX+R'MgX \rightarrow RR' + MgX_2$).

Les carbones engagés dans des liaisons C-O responsables de la contribution à 286.5 eV peuvent être issus de la dégradation des radicaux $C_2H_5O^{\bullet}$ créés lors du greffage électrochimique. Le caractère très fortement hydrophobe de ces surfaces rend difficile la désorption de ces espèces dans les solvants habituels. L'intensité du pic des contaminants apparaît du même ordre de grandeur que celle du pic du carbone effectivement greffé centré vers 284 eV. Diverses méthodes de nettoyage de ces surfaces ont été essayées mais seul le traitement thermique à 400°C sous ultravide est pour l'instant apparu efficace pour supprimer totalement la contribution des carbones « de contamination » dans la zone C1s (figure 2.9.b).

La grande affinité des surfaces méthyles pour les contaminants extérieurs peut également être aisément mise en évidence en laissant évoluer la surface en dehors d'une atmosphère contrôlée. La figure 2.10.b présente le spectre XPS de la surface « propre » étudiée figure 2.9.b et laissée à l'air libre une quinzaine de jours. La contribution des carbones de contamination est alors rapidement devenue importante.

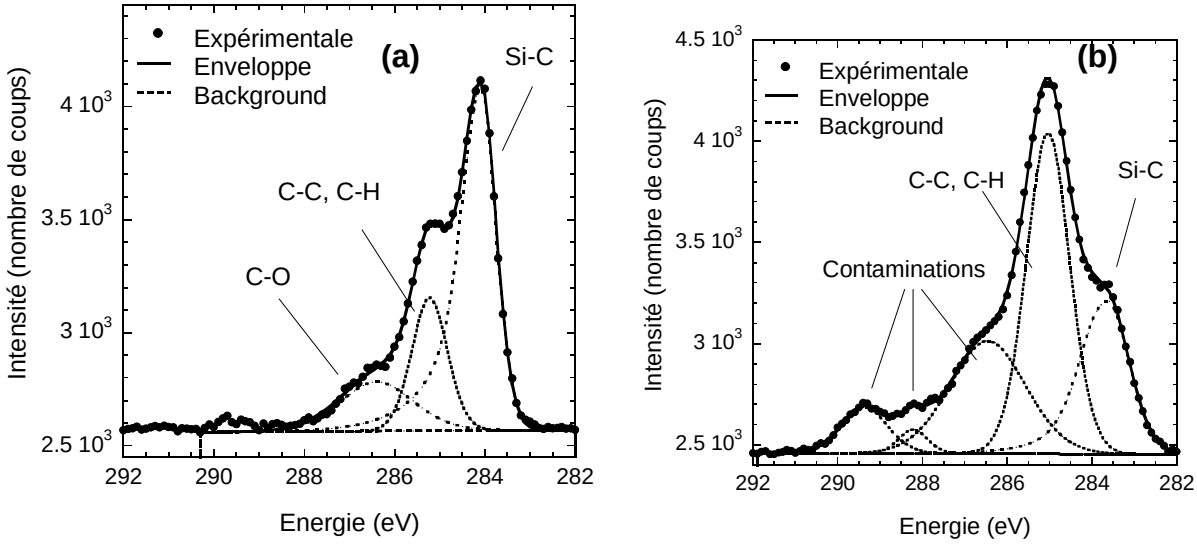


Figure 2.10 : Spectres XPS dans la zone C1s pour des surfaces méthyles avant traitement thermique à 400°C sous ultravide (a) et après un vieillissement à l'air libre d'une quinzaine de jours (b).

3-3-3- Autres surfaces alkyles

Les surfaces éthyles préparées de la même manière que les surfaces méthyles présentent moins de contaminants organiques mais sont plus fragiles vis-à-vis de l'oxydation du silicium. Ces observations sont cohérentes avec les remarques précédentes. Le taux de recouvrement plus faible des surfaces éthyles par rapport aux surfaces méthyles rend celles-ci plus hydrophiles. Les espèces non greffées sont plus facilement désorbées mais la surface est en contrepartie plus sensible à l'oxydation.

L'étude précise de ces surfaces greffées par des chaînes courtes est néanmoins difficilement réalisable sans une procédure de nettoyage efficace. Du point de vue des analyses spectrales, le carbone de contamination est difficilement séparable du carbone de la chaîne alkyle effectivement greffée dans le cas des chaînes courtes pour lesquelles les signaux associés à ces deux types de carbone sont proches en énergie et d'intensités comparables (contrairement aux cas des chaînes plus longues, de type $SiC_{10}H_{21}$). L'étude des surfaces méthyles a permis

de mettre en évidence une contamination de la surface à l'issue de la procédure de greffage électrochimique. Le traitement (400°C sous ultravide) nécessaire à l'obtention d'une surface totalement propre (caractérisé en XPS pour une surface $SiCH_3$ par l'absence de contributions à 285 eV) n'est pas applicable dès que le nombre de carbones des chaînes greffées est supérieur à 1. Une dégradation de ces couches autour de 300°C a en effet été mise en évidence par Faucheux et al [51, 62]. Un tel traitement apparaît même impraticable quand l'échantillon préparé doit garder « intactes » ses deux faces, ce qui est par exemple le cas quand une analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR est désirée (annexe 2). En effet, l'arrangement expérimental dont nous disposons pour le chauffage à 400 °C sous ultravide nécessite un contact entre l'une des faces de l'échantillon et la résistance chauffante.

3-4- Photoluminescence des surfaces greffées

La grande sensibilité de la photoluminescence (explicitée au chapitre précédent) permet d'évaluer très simplement la qualité électrique de l'interface. Le signal centré à 1130 nm diminue en effet fortement avec la densité de défauts à l'interface. A l'instar de la spectroscopie infrarouge, la surface de référence est la surface fraîchement hydrogénée. Dans l'hypothèse où celle-ci est exempte de défauts de surface, l'intensité de photoluminescence est donc maximale, uniquement limitée par la recombinaison dans le volume. A l'opposé, une surface laissée à l'air libre et ayant connu la formation d'une couche d'oxyde natif en surface présente une intensité de son signal de photoluminescence inférieure de 2 à 3 ordres de grandeur (recombinaison non-radiative rendue importante par les défauts de surface).
Les greffages réalisés n'altèrent a priori pas le silicium massif, les seuls défauts qu'ils peuvent créer seront donc situés à l'interface. Dans notre cas, ces défauts ont pour origine principale des traces d'oxydes présentes entre le silicium et les couches organiques. La comparaison de la photoluminescence des surfaces greffées par rapport aux surfaces hydrogénées et aux surfaces oxydées va donc nous renseigner sur l'éventuelle apparition de silice au cours de la procédure de greffage, y compris à l'état de traces. La photoluminescence présente en effet une sensibilité supérieure par rapport aux spectroscopies infrarouges ou de photoélectrons X qui ont déjà mis en évidence l'absence d'une oxydation de surface importante.

3-4-1- Influence de la méthode de greffage.

3-4-1-1- Greffage photochimique.

La figure 2.11.a montre des intensités de photoluminescence identiques pour les surfaces dites acides et celles fraîchement hydrogénées. Ce résultat est cohérent avec une absence totale d'oxyde formé à l'issue du greffage et confirme l'observation donnée par le spectre infrarouge de la figure 2.7. L'hypothèse selon laquelle les greffages réalisés ne modifient pas la densité de défauts présents dans le silicium massif se trouve également validée.

La figure 2.11.a montre également pour les surfaces mixtes que l'intensité de la photoluminescence diminue lorsqu'on augmente la dilution des chaînes terminées par des groupements acides dans des chaînes alkyles. L'augmentation de la proportion d'alcènes dans le milieu réactionnel accroît donc la quantité d'oxydes formée à l'interface. Des traces d'eau dans le milieu réactionnel que l'on cherche à rendre anhydre peuvent être responsables de cette oxydation. La diminution de l'intensité du signal de photoluminescence avec la proportion d'acide peut se comprendre par une capture, via des liaisons H, des molécules d'eau restant dans la solution de greffage par les groupements COOH des molécules d'acide undécylénique présentes dans le milieu réactionnel.

3-4-1-2- Greffage thermique.

Afin de préparer des surfaces mixtes présentant une qualité électrique de l'interface comparable à celle des surfaces acides, des surfaces modifiées par greffage thermique, connu pour être la méthode permettant d'obtenir les couches les plus compactes [51], ont été étudiées. La figure 2.11.b montre une intensité de photoluminescence identique pour les surfaces hydrogénées et les surfaces mixtes préparées par la voie thermique. En plus de l'avantage d'une plus grande compacité, les surfaces mixtes n'apparaissent donc pas pénalisées vis-à-vis de la qualité électrique de l'interface par rapport aux surfaces acides lorsqu'elles sont préparées par voie thermique. L'effet bénéfique de cette voie par rapport à la voie photochimique doit plus certainement être dû à la température de chauffage supérieure qui permet dans la voie thermique de vaporiser des traces de molécules polaires qui restaient présentes dans le Schlenk lors de l'activation photochimique qu'à la compacité supérieure

qu'elle apporte aux couches. Les études Mott-Schottky présentées précédemment ont également pointé du doigt un intérêt supplémentaire du greffage thermique pour obtenir des échantillons de type p plans à l'échelle atomique sans atomes d'hydrogène insérés au voisinage de la surface et perturbant la charge d'espace. La température atteinte dans cette voie de greffage permet d'exo-diffuser (ou de diffuser dans le volume) ces atomes incorporés au voisinage de la surface.

Les surfaces décyles présentent comme les surfaces mixtes une intensité de photoluminescence supérieure lorsqu'elles sont préparées par voie thermique plutôt que photochimique, mais cette intensité reste inférieure à celle d'une surface fraîchement hydrogénée. Cela est cohérent avec une présence de traces d'oxydes de silicium mise en évidence dans le spectre XPS présenté figure 2.8.a (contribution vers 103 eV dans la zone Si2p) ainsi que dans le spectre infrarouge présenté figure 2.5 (contribution positive non nulle visible entre 900 et 1200 cm^{-1} dans la zone des vibrations des liaisons Si-O-Si). La figure 2.7 montrait une absence totale de cette contribution dans le cas d'une surface terminée COOH.

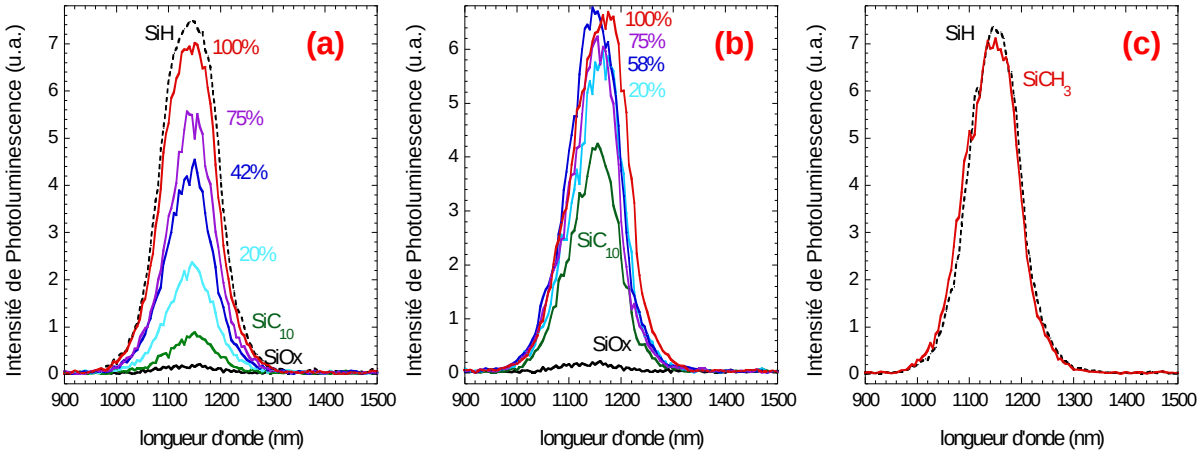


Figure 2.11 : Spectres de photoluminescence de surfaces de silicium hydrogénées et greffées par voie (a) photochimique (b) thermique (c) électrochimique.

Ces résultats montrent que les surfaces mixtes apparaissent meilleures que les surfaces décyles d'un point de vue de la qualité électrique de l'interface. L'absence de traces de silice n'est totale qu'avec des surfaces contenant des groupements carboxyliques. Cela peut être interprété comme une preuve de la nécessité de la présence de molécules hydrophiles (ayant la capacité de former des liaisons H) dans la solution de greffage pour capturer les molécules oxydantes du milieu réactionnel non éliminées par le traitement thermique à 180°C.

3-4-1-3- Greffage électrochimique.

La figure 2.11.c montre une absence totale de défauts de surface pour le greffage de groupements méthyles réalisé par la méthode électrochimique. Cette absence est cohérente avec l'image d'une surface très homogène suggérée par l'XPS (figure 2.9). Les conditions de greffage sont a priori idéales dans cette méthode. L'utilisation d'une boîte à gants assure une atmosphère contrôlée exempte d'espèces oxydantes et les molécules des Grignard fortement réactives envers toutes les espèces protiques détruisent celles-ci. La densité obtenue et le caractère très hydrophobe des surfaces Si-CH_3 les rendent de plus très peu sensibles à une oxydation ultérieure du silicium.

3-4-2- Passivation des surfaces

En respectant certaines conditions de préparation, les surfaces greffées présentent donc une qualité électrique identique à celle d'une surface fraîchement hydrogénée. La présence de chaînes organiques assure de plus une meilleure passivation de la surface en augmentant son caractère hydrophobe et en lui apportant une stabilité supérieure dans le temps. Ainsi, l'intensité de photoluminescence des surfaces préparées par photochimie est diminuée de moitié en une soixantaine de jours (figure 2.12.a) contre à peine une demi-heure pour une surface simplement hydrogénée (figure 1.10). Cette observation renforce l'idée d'une utilisation rapide d'une surface fraîchement hydrogénée pour un greffage.
Les surfaces préparées thermiquement semblent même montrer une photoluminescence inchangée à l'échelle du mois (figure 2.12.b) assurant une passivation à long terme de l'interface.

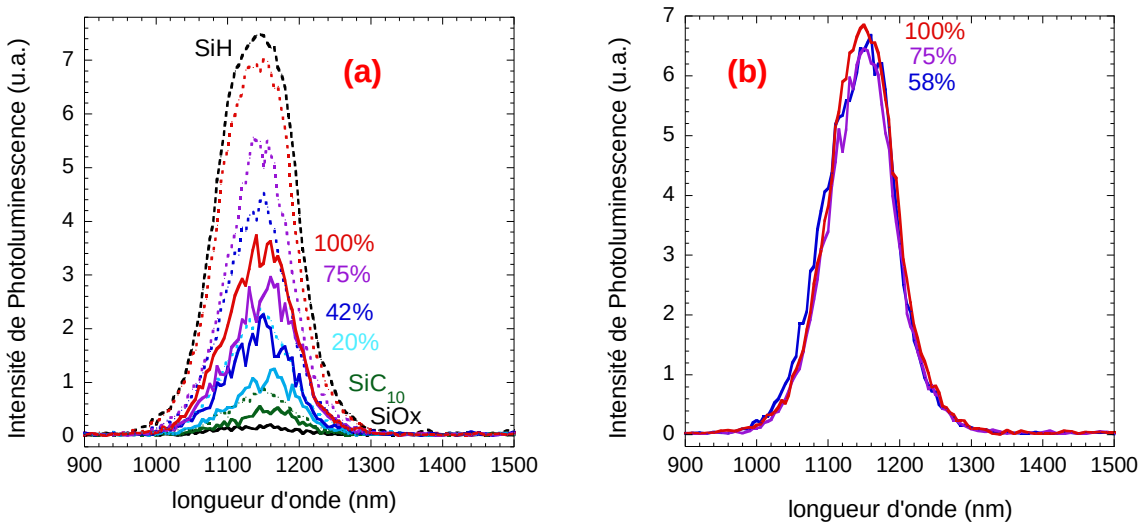


Figure 2.12 : Spectres de photoluminescence de surfaces de silicium hydrogénées et greffées par voie (a) photochimique après 60 jours (les pointillés représentent les spectres des surfaces fraîchement greffées de la figure 2.11.a) et (b) thermique après 30 jours.

3-5- Mesures *in situ* en milieu liquide

Afin de connaître la stabilité des surfaces préparées en milieu liquide, des mesures de photoluminescence et de photopotentiel de surface sont réalisées *in situ* à différents pH (tampons phosphates et borates de force ionique 0,01 mol.L^{-1}). J'ai effectué ces mesures au Hahn-Meitner Institut à Berlin au sein du groupe du professeur Rappich.

Le schéma et les photographies du montage réalisé sont présentés sur les figures 2.13 et 2.14. Les photons sont produits par un laser à colorant. La longueur d'onde utilisée dans cette étude est de 508 nm, la durée des impulsions de 6 ns et l'énergie délivrée de 60 µJ par impulsion. Le détecteur de photoluminescence (diode InGaAs avec un filtre interférentiel) et les contacts pris sur l'échantillon et la masse permettent de suivre simultanément la photoluminescence et le photopotentiel.

En plus des précisions apportées sur la stabilité des systèmes en solution à différents pH, les mesures de photopotentiel couplées à des mesures Mott-Schottky vont également permettre d'obtenir des informations sur les courbures de bandes des systèmes silicium- couche organique étudiés.

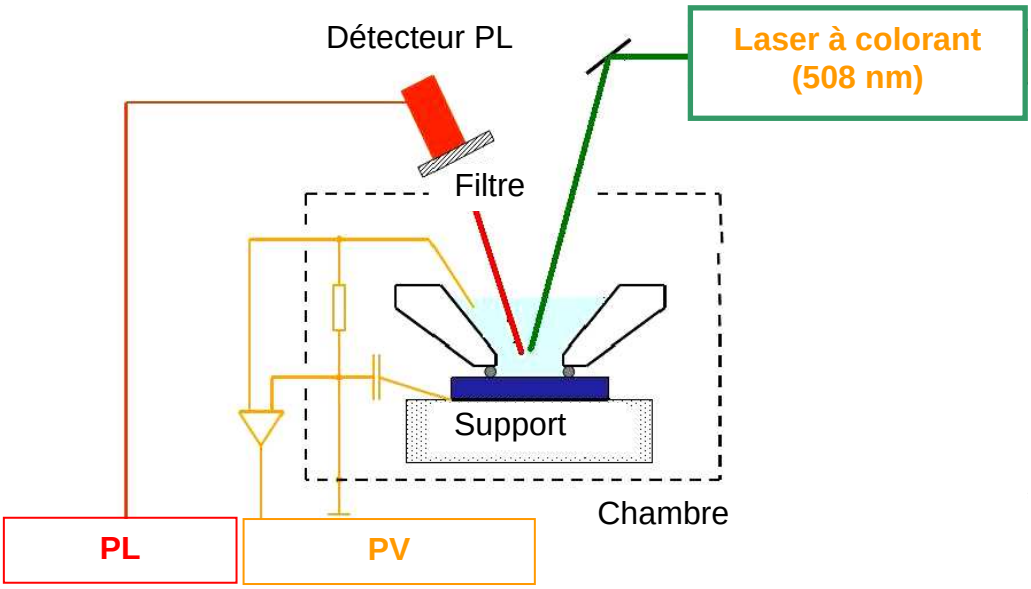


Figure 2.13 : Schéma du montage expérimental de mesures *in situ*, à différents pH, de photoluminescence et photopotentiel de surfaces de silicium modifiées.

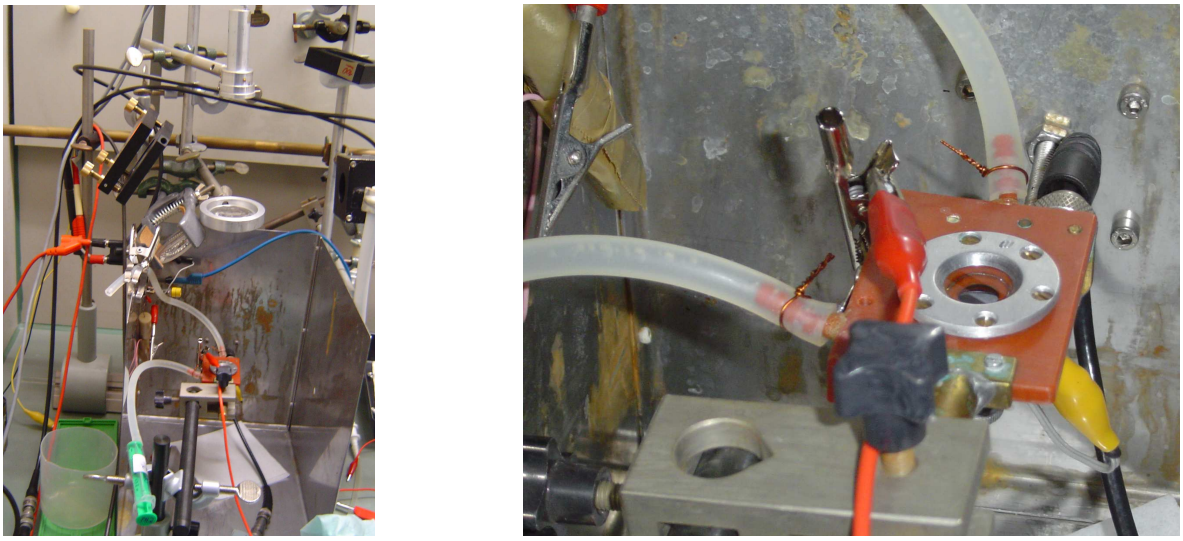


Figure 2.14 : Photographies du montage expérimental de mesures *in situ*, à différents pH, de photoluminescence et photopotentiel de surfaces de silicium modifiées.

3-5-1- Photoluminescence

La photoluminescence permet de connaître l'influence du pH sur la stabilité de l'interface entre le silicium et les couches organiques. Une oxydation du silicium, signe d'une détérioration de l'interface, va entraîner la création d'états de surface détectable par une baisse de l'intensité de photoluminescence (augmentation de la concentration de défauts à l'interface agissant comme des centres de recombinaison non radiative).

La figure 2.15 montre ainsi une conservation de l'intensité de photoluminescence avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 9 pour des échantillons de silicium de type n et p modifiés par des groupements acides. La chute d'intensité intervient à partir d'un pH supérieur à 9 pour ces surfaces greffées alors qu'elle est immédiate et plus importante après ajout de la première solution de pH 2 pour une surface hydrogénée.

On peut également noter que cette diminution n'est pas réversible. Le retour à pH 2 ne permet pas de retrouver la valeur initiale de l'intensité de photoluminescence. Une fois l'interface dégradée, celle-ci ne peut retrouver l'intégralité de ses qualités électriques. Néanmoins, l'intensité de photoluminescence rémanente des surfaces greffées en solution à pH 11 puis lorsque le pH est réajusté à 2 montre que ce passage en milieu basique n'a que faiblement oxydé l'interface laissant supposer que la couche greffée conserve son intégrité.

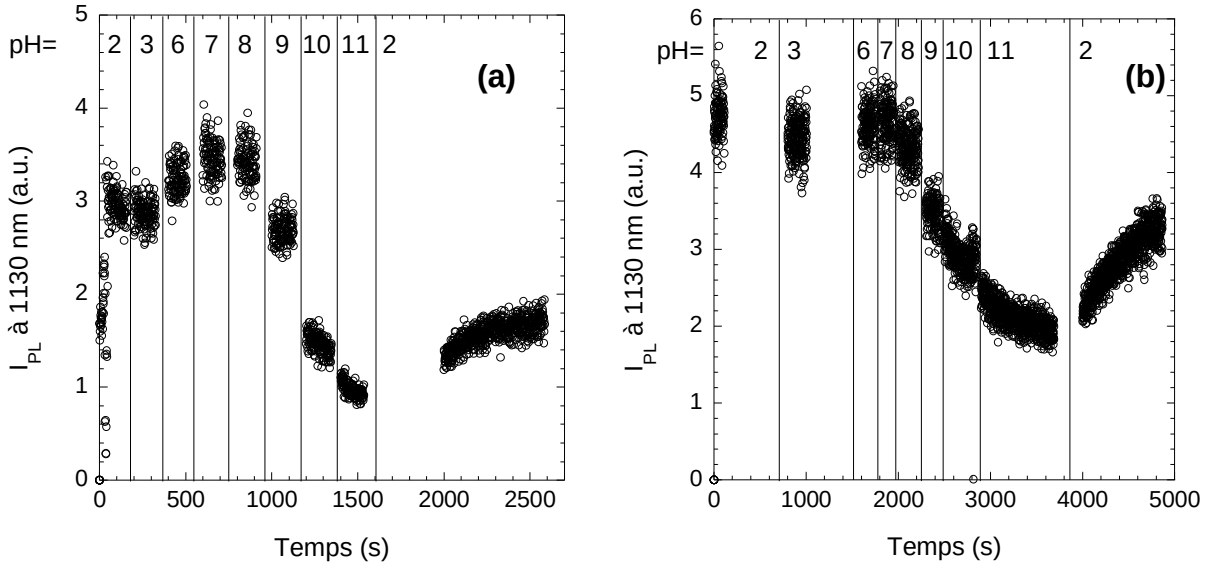


Figure 2.15 : Variation de l'intensité de photoluminescence à différents pH (tampons phosphates et borates, 10^{-2} mol.L^{-1}) de couches acides greffées sur du silicium de type p, de résistivité 60-80 Ω cm (a) et de type n, de résistivité 130-150 Ω cm (b).

3-5-2- Photopotentiel de surface.

Des mesures de photopotentiel de surface SPV sont couplées aux mesures de photoluminescence *in situ* présentées précédemment (figures 2.13 et 2.14). Les mesures de photopotentiel consistent à étudier les variations créées de façon transitoire dans le circuit externe du montage par l'impulsion laser. La différence de potentiel U_{pv} est égale à $(\varphi - \varphi_0)/q$ où φ et φ_0 sont respectivement les courbures de bandes sous illumination et dans le noir (figures 2.16.a et 2.16.b). La différence U_{pv} est donc reliée au changement de la courbure de bandes consécutif à l'impulsion laser. La valeur absolue est maximale dans les premiers instants et tend vers 0 à la fin du régime transitoire initié par l'impulsion.

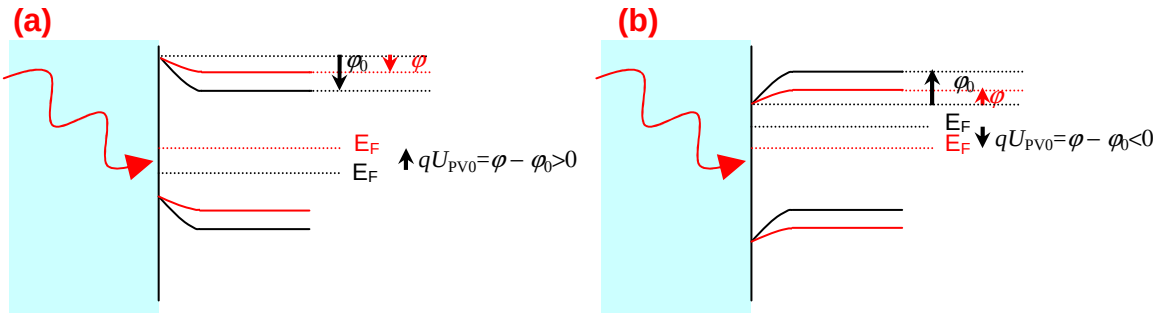


Figure 2.16 : Schémas du principe d'apparition du photopotentiel de surface pour des échantillons de silicium de type n (a) et p (b).

Les figures 2.17.a et 2.17.b montrent les variations caractéristiques de U_{pv} pour des échantillons de silicium de type n (a) et p (b). La différence de potentiel U_{pv} est attendue de signe opposé pour les deux types de dopage du silicium. La courbure de bandes positive pour un semi-conducteur de type n (figure 2.16.a) conduit à une valeur positive de U_{pv0} (figure 2.17.a) et réciproquement, la courbure de bandes négative pour un semi-conducteur de type p (figure 2.16.b) conduit à une valeur négative de U_{pv0} (figure 2.17.b). La valeur initiale U_{pv0} est caractéristique du changement de courbure de bandes induit par l'arrivée des photons. Le temps de retour à l'équilibre dépend de la concentration des centres de recombinaison. La figure 2.17.b montre ainsi que l'échantillon présentant la plus haute concentration de défauts à l'interface (associée à une faible intensité de photoluminescence visible dans l'encart) connaît le retour à l'équilibre le plus rapide. Comme présenté précédemment, la photoluminescence reste la méthode la plus sensible pour cette étude. La durée de retour à l'équilibre de U_{pv} n'est donc pas étudiée dans les mesures présentées. La largeur de l'impulsion étant plus faible que le temps de mesure, seule U_{pv0} est enregistrée et étudiée.

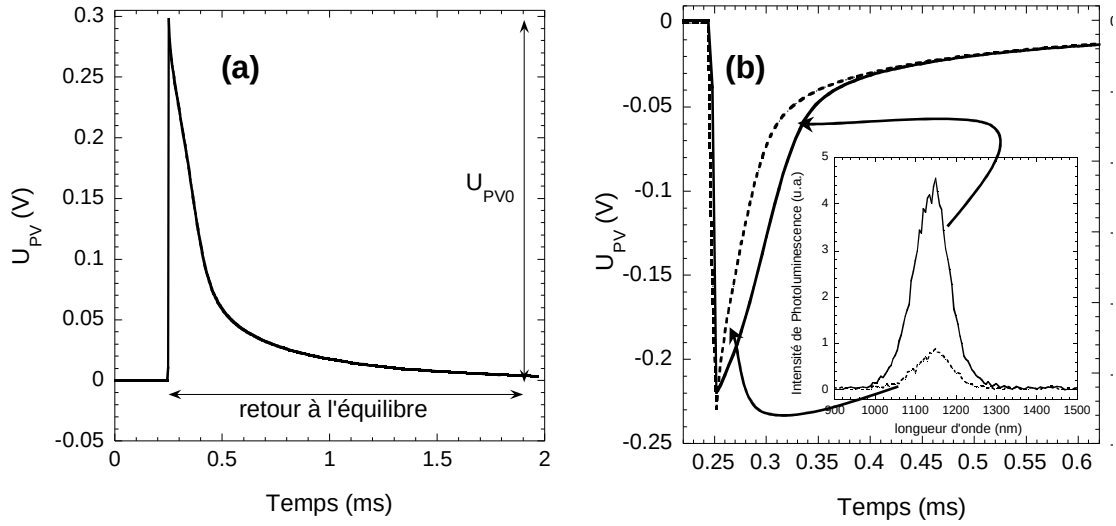
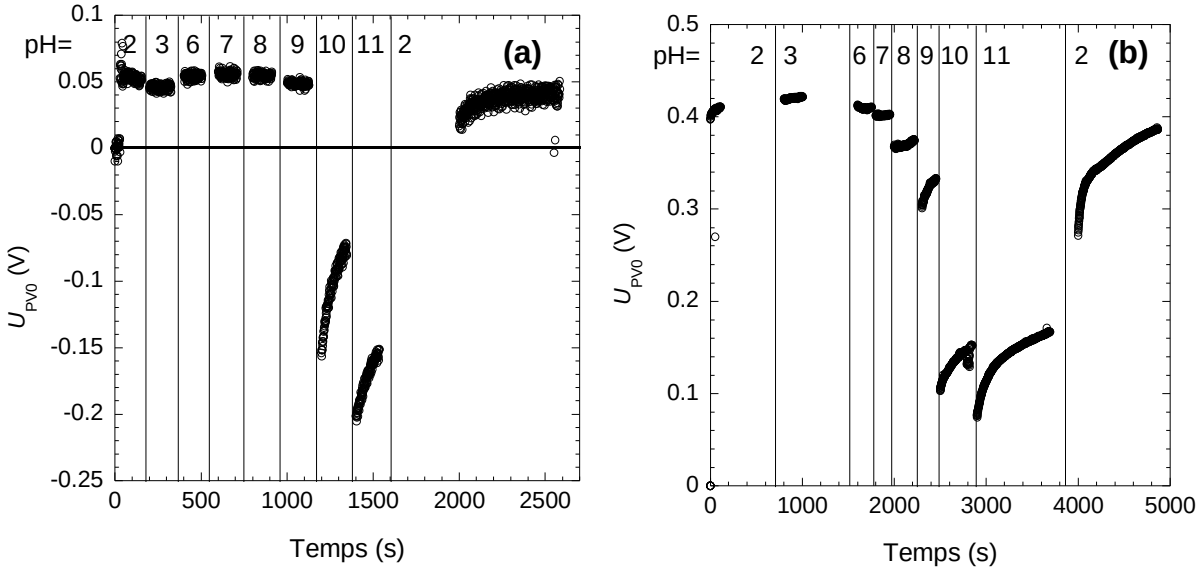


Figure 2.17 : Signaux caractéristiques de l'évolution de la différence de potentiel U_{pv} pour des échantillons de type n (a) et p (b) pour différentes concentrations de centres de recombinaison. (Encart : photoluminescence associée pour les deux types d'échantillon).

Les mesures de U_{pv0} présentées figure 2.18 permettent de confirmer le changement de comportement des surfaces greffées avec le pH. Le suivi de la valeur de la différence de potentiel U_{pv0} met clairement en évidence deux régimes différents aux pH inférieurs et supérieurs à 9 (figure 2.18). Du point de vue du comportement, aux pH les plus acides, la différence de potentiel U_{pv0} est invariante dans le temps alors qu'aux pH élevés, la différence U_{pv0} varie continûment. Cette évolution dans le temps peut être expliquée par un temps d'atteinte du régime stationnaire du système dû à la diffusion des ions dans la couche greffée. En adéquation avec la diminution de photoluminescence observée précédemment, le liquide semble pénétrer dans la couche greffée pour des pH>9, accédant ainsi par endroits à la surface du semi-conducteur. Ceci entraîne probablement la création de groupements Si-OH initiateurs de petits domaines d'oxyde, agissant comme des centres de recombinaison non radiative et pénalisant le taux de recombinaison radiative visible par photoluminescence.



2.18 : Variation de la différence de potentiel U_{pv0} à différents pH (tampons phosphates et borates, 10^{-2} mol.L^{-1}) pour des couches acides greffées sur du silicium de type p, de résistivité 60-80 Ω cm (a) et de type n, de résistivité 130-150 Ω cm (b).

On peut ici de plus noter que contrairement à la photoluminescence, le retour à pH 2 permet de retrouver la valeur initiale de U_{pv0} avant le passage en milieu plus basique. Cela confirme que la mesure de photopotentiel est moins sensible que la photoluminescence pour caractériser la qualité électrique de l'interface que l'on sait un peu dégradée (figure 2.15.a et b). Elle est plutôt caractéristique d'une modification réversible de la couche greffée suivant le pH de la solution. La valeur de U_{pv0} à pH 2 identique avant et après traitement aux pH plus basiques est une indication de la non dégradation des couches greffées par ce traitement (la faible diminution de la photoluminescence suggérait déjà que l'intégrité des couches était pour l'essentiel préservée).

Aux pH acides, l'absence d'évolution de U_{pv0} indique qu'il n'y a pas de diffusion significative des ions au sein de la couche (préservant la photoluminescence et donc la qualité électrique de l'interface silicium- couche organique). Cette indication suggère une image où la couche organique constitue un écran efficace entre la solution et la surface (figure 2.19.a). Au contraire, aux pH les plus basiques (9<pH<12), ce n'est plus le cas et on aboutit à une image où la couche est devenue perméable à la solution (figure 2.19.b). L'électrolyte oxyde alors les liaisons Si-H préalablement protégées par les couches organiques, créant des états de surface et diminuant la photoluminescence (figure 2.15). Le retour à pH 2 ne permet pas de retrouvrer la qualité électrique de l'interface (chute de photoluminescence irréversible) mais la couche

organique toujours présente permet la réversibilité du signal SPV moins sensible à l'interface (figure 2.19.c).

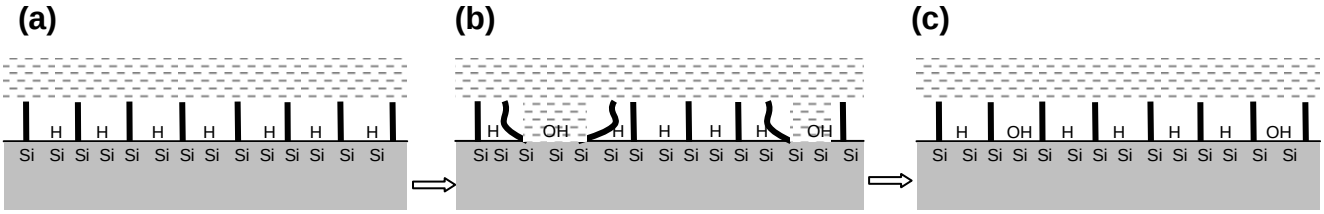


Figure 2.19 : Schémas du système couches greffées sur silicium- milieu aqueux tamponné (a) à pH acide, (b) à pH basique (9<pH<12) puis (c) de retour à pH acide.

La figure 2.20 met en évidence que la mesure SPV *in situ* permet de suivre précisément en temps réel l'éventuelle perméabilité de la couche. Ainsi la pénétration de la solution dans la couche à pH 11 est réalisée dans cet exemple au bout d'une centaine de secondes (figure 2.20.b).

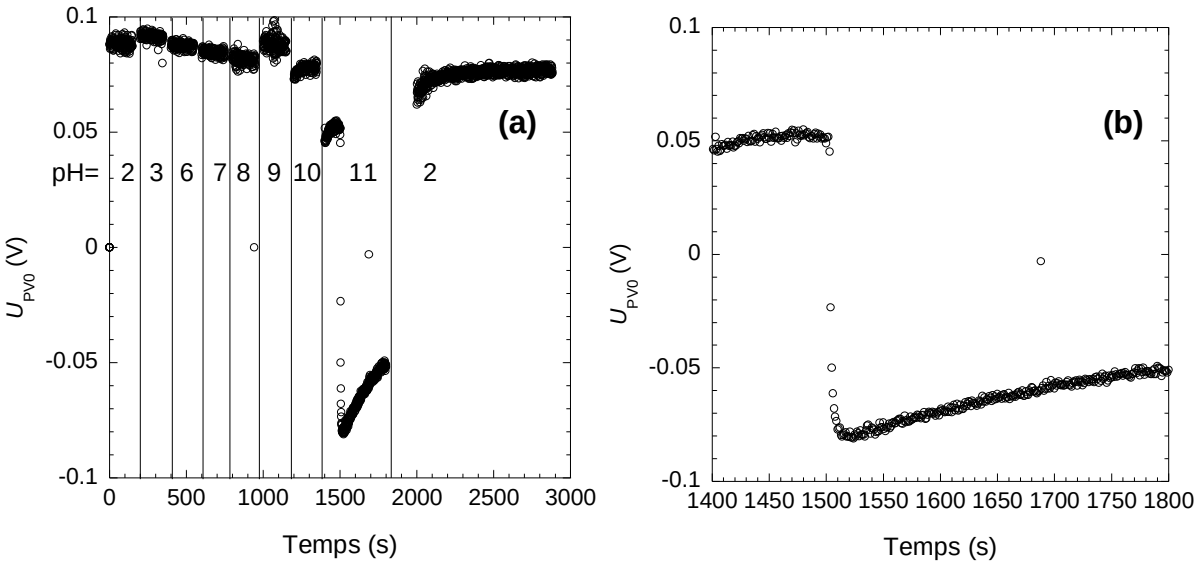


Figure 2.20 : Variation du photopotentiel de surface U_{pv0} à différents pH (tampons phosphates et borates, 10^{-2} mol.L^{-1}) pour des couches acides greffées sur du silicium de type p (résistivité 1000-3000 Ω cm) (a) à différents pH (b) zoomé sur la zone à pH 11 .

Cette méthode permet de retrouver en milieu liquide les résultats sur la stabilité à l'air des surfaces alkyles. Ainsi, la figure 2.21.a montre que la pénétration du liquide est plus facile dans une couche décyle préparée photochimiquement, que l'on sait donc moins résistante aux agressions extérieures, (comportement caractéristique de la diffusion des ions au voisinage de la surface dès pH 7) que dans une couche méthyle préparée électrochimiquement (figure 2.21.b), dont le taux de couverture est maximum (proche de 100% en théorie).

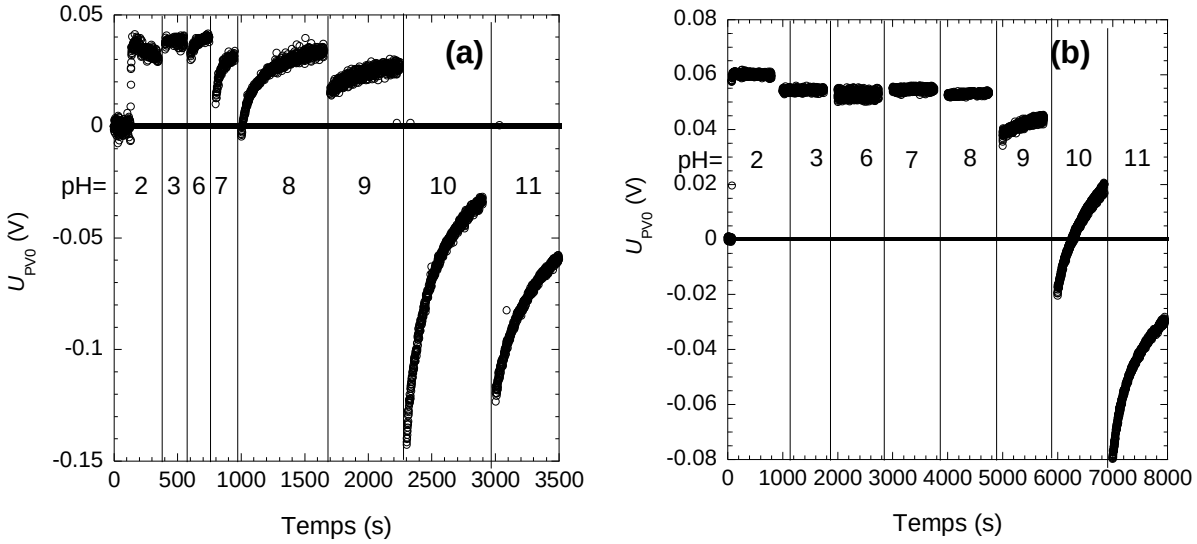


Figure 2.21 : Variation du photopotentiel de surface U_{pv0}, à différents pH (tampons phosphates et borates, 10^{-2} mol.L^{-1}) pour des couches alkyles greffées sur du silicium de type p (résistivité 30-40 Ω cm) (a) $SiC_{10}H_{21}$ (b) $SiCH_3$.

Par ailleurs, au-delà de l'évolution de U_{pv0} à pH donné ou lors du changement de pH, la valeur trouvée pour U_{pv0} à pH < 9 est spécialement surprenante pour un silicium de type p. U_{pv0} a en effet un signe positif (figures 2.18.a, 2.20 et 2.21) opposé à celui attendu pour un silicium de type p. Naïvement, la différence de potentiel U_{pv0} dépend de la courbure de bandes du semi-conducteur (figures 2.16 et 2.17). Toutefois, la présence de couches organiques greffées peut modifier la courbure de bandes, comme l'ont montré différents travaux théoriques et expérimentaux de spectroscopie de photoémission [63, 64].

Une mesure indépendante de la courbure de bandes apparaît dont utile pour la compréhension de la valeur des photopotentiels observés. Cette courbure de bandes pour un semi-conducteur peut être estimée grâce à la connaissance des potentiels à circuit ouvert (OCP) et de bandes plates (U_{FB}). Celui-ci est en effet le potentiel à appliquer pour se retrouver en position de bandes plates (figure 2.22). Des études Mott-Schottky vont être menées pour déterminer les potentiels U_{FB} aux différents pH.

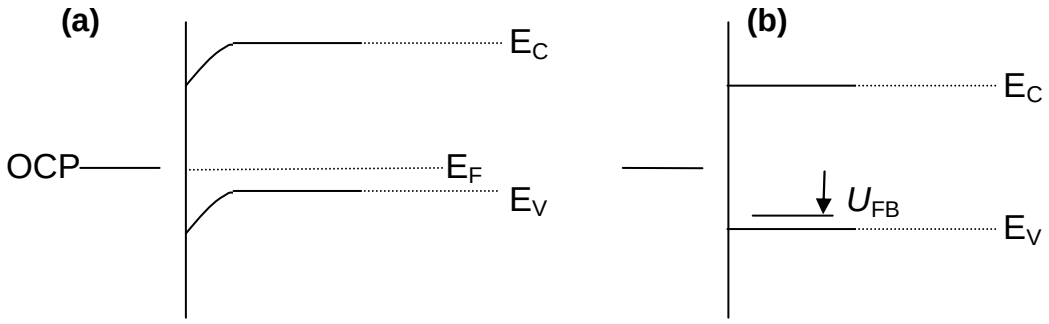


Figure 2.22 : Diagrammes de bandes d'un semi-conducteur de type p en circuit ouvert (a) et sous l'application du potentiel de bandes plates U_{FB} (b).

3-5-3- Etude Mott-Schottky

A l'aide du montage présenté figure 1.11, des mesures de capacités et la détermination des potentiels de bandes plates par la méthode de Mott-Schottky ont été réalisées à différents pH (tampons phosphates et borates de force ionique 0,01 mol.L^{-1}) sur les surfaces greffées. Les courbes obtenues sont présentées figure 2.23.a. Les valeurs des potentiels de bandes plates sont déterminées à partir de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes enregistrées à différents pH et sont indiquées par des flèches sur la figure 2.23.a. Les caractéristiques à pH acide d'une surface greffée avant et après un traitement à pH 11 sont globalement identiques, ce qui permet de confirmer les résultats de SPV montrant la stabilité du système silicium-couche organique. Seule la partie non linéaire des courbes a été modifiée. Cette partie renseigne sur la présence et la concentration d'états de surface. Le nombre croissant d'états de surface apparus aux pH les plus basiques ne diminue pas lors du retour à pH 2, ce qui est cohérent avec les mesures de PL.

La figure 2.23.b. montre l'évolution avec le pH des valeurs des potentiels de bandes plates U_{FB} déterminés à l'aide de la figure 2.23.a et des valeurs des potentiels à circuit ouvert mesurés grâce au même montage. L'évolution de U_{FB} en fonction du pH est quasiment linéaire. La valeur de la pente obtenue apparaît sensiblement plus faible que la valeur attendue (59 mV par unité de pH), proche de celle donnée par Olthuis *et al.* [65] pour des surfaces greffées par des chaînes alkyles contenant une dizaine de carbones (25 mV par unité de pH).

Malgré l'incertitude sur la mesure des potentiels à circuit ouvert, les valeurs obtenues montrent clairement qu'en milieu acide, les potentiels à circuit ouvert sur p-Si se rapprochent

des potentiels de bandes plates, faisant tendre le système vers une situation de bandes plates (OCP-$U_{FB} \approx 0$).

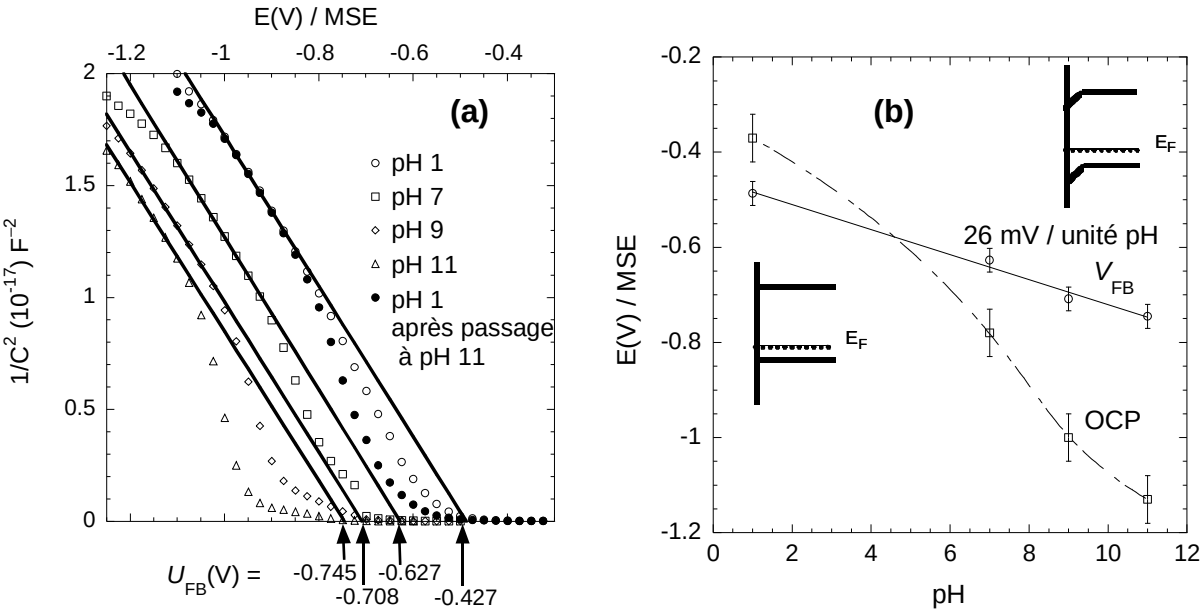
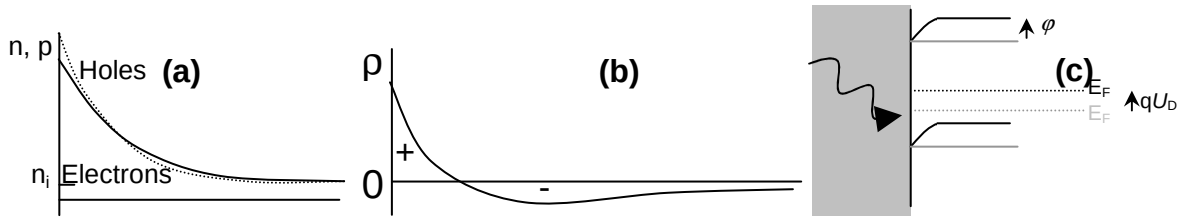


Figure 2.23 : Diagrammes de Mott-Schottky d'une surface $SiC_{10}H_{20}COOH$ (p-Si(111), résistivité 30-40 Ω cm) à différents pH (tampons phosphates et borates, 10^{-2} mol.L^{-1}) (a). Evolution des potentiels à circuit ouvert et de bandes plates de cette surface (b).

3-5-4- Effet Dember

Naïvement, à partir d'une situation de bandes plates, un photopotentiel nul est attendu (les photoporteurs ne peuvent pas « décourber » les bandes). La faible valeur positive (≈50 mV) obtenue peut être explicable par un effet toujours présent mais difficilement visible par SPV dans le cas d'une forte courbure de bandes, l'effet Dember.

La différence des coefficients de diffusion des trous et des électrons ($D_n > D_p$) créés lors de l'impulsion laser engendre une différence dans la répartition des électrons et des trous dans le semi-conducteur au voisinage de l'interface (figure 2.24.a) responsable de la création d'une distribution de charge non nulle et d'un champ électrique dans cette région (figure 2.24.b [66]) qui courbe transitoirement les bandes (figure 2.24.c). Le potentiel φ sous illumination se trouve supérieur au potentiel φ_0 avant illumination, créant une différence de potentiel positive, nommée U_D, due à l'effet Dember.



2.24 : Mise en évidence de l'effet Dember : (a) Population des trous et des électrons au voisinage de la surface après excitation (b) Répartition des charges partielles créées (c) courbure de bandes associée.

Afin d'estimer la valeur de U_D, le semi-conducteur est supposé intrinsèque et l'énergie de l'excitation très grande, c'est-à-dire n, p >> n_i où n et p sont les concentrations des photoporteurs créés par l'excitation laser et n_i la concentration des porteurs intrinsèques dans le silicium à température ambiante $n_i = 10^{10}$ cm^{-3}.

En écrivant le terme de recombinaison sous la forme $\partial n/\partial t = \partial p/\partial t = -K(np-n_i^2)$ avec $K \approx 10^{-10}$ $cm^3.s^{-1}$, si D est le coefficient de diffusion effectif tel que $D = (D_n\mu_p + D_p\mu_n)/(\mu_p+\mu_n)$ et G le flux de photons, on obtient [66]:

$$U_D = kT/q.(\mu_n-\mu_p)/(\mu_p+\mu_n).\ln((G^2/KD)^{1/3}/n_i)$$

Pour un semi-conducteur dopé p, cette formule reste approximativement correcte à condition de remplacer n_i par n_A. Des ordres de grandeur plausibles sont $kT/q.(\mu_n-\mu_p)/(\mu_p+\mu_n)$=12.5 mV, $D \approx 20$ $cm^2.s^{-1}$, $G = 3\ 10^{24}$ photons.s^{-1}.cm^{-2}. Ceci permet d'aboutir à une valeur de U_D d'approximativement 130 mV, cohérente avec l'effet observé.

4- Conclusion

Les différentes méthodes de caractérisation présentées ont montré la réalisation effective d'un greffage covalent en surface du silicium. La spectroscopie XPS a permis de mettre en évidence la présence de la liaison Si-C. La spectroscopie infrarouge permet de contrôler la stabilité chimique des groupements organiques greffés. Ce greffage conserve de plus les qualités d'une surface hydrogénée plane et idéalement passivée. La microscopie à force atomique a ainsi montré une conservation de la morphologie de surface. La photoluminescence a permis de vérifier l'intégrité de la qualité électrique de la surface sous certaines conditions de préparation (greffage thermique de surfaces acides ou mixtes) et a également mis en évidence une stabilité de la passivation bien meilleure pour les surfaces greffées. Les mesures réalisées en milieu aqueux ont permis de contrôler la stabilité des surfaces dans diverses solutions tamponnées. Ces surfaces restent faiblement oxydées jusqu'à pH 11 même si la dégradation partielle de la qualité électrique de l'interface à des pH > 9 est irréversible. Le signe du photopotentiel sur un silicium de type p aux pH les plus acides est apparu de plus surprenant (identique à celui du n-Si). Ce phénomène a été expliqué par un effet classique mais rarement observé, l'effet Dember. Sa caractérisation a ici été rendue possible par la faible courbure des bandes au repos du système étudié.

Certaines informations obtenues dans ce chapitre sont primordiales pour la suite des études menées qui vont s'appuyer sur les techniques déjà utilisées. Ainsi, les études de stabilité *in situ* des couches préparées permettent de valider l'intérêt de l'étude en pH présentée au chapitre suivant.
D'autre part, la compréhension de la fonctionnalisation des chaînes alkyles greffées dans un plasma doux présentée au dernier chapitre s'appuiera sur les spectroscopies utilisées dans ce chapitre. La spectroscopie XPS permettra de contrôler l'intégrité de la liaison Si-C et d'étudier l'état d'oxydation des atomes de carbone après traitement plasma; la spectroscopie infrarouge permettra, grâce à l'attribution des contributions de différents types de groupements, de préciser le mécanisme de fonctionnalisation des chaînes.

Chapitre 3: Titration des monocouches acides.

Comme évoqué précédemment, les surfaces greffées, notamment terminées par des groupements COOH, représentent de très bonnes surfaces de départ dans des processus multi étapes visant à l'accrochage ultérieur de diverses espèces biologiques ou chimiques. De nombreux exemples ont mis en évidence l'accrochage multi étapes d'oligomères d'ADN pour la réalisation de biopuces à partir de surfaces greffées [67-69].

L'étude de la titration acido-basique des groupements COOH confinés sur ces surfaces dites acides et présentées dans ce chapitre apparaît primordiale pour un contrôle de la réactivité de l'état d'ionisation de ces surfaces à différents pH.

Cette étude a également un intérêt particulier pour de nombreuses études visant au contrôle des effets associés à la présence d'une densité de charge en surface. Les couches organiques greffées de façon covalente sur le silicium cristallin représentent un système modèle pour lequel la variation de la densité de charge en fonction du pH peut être maîtrisée.

1- Etude bibliographique

Durant les vingt dernières années, de très nombreuses études ont été dédiées à la compréhension du phénomène de titration acido-basique de groupements carboxyliques en surface. En effet, le confinement des molécules portant les groupements que l'on cherche à déprotoner change les caractéristiques d'une telle titration. La valeur du pK_a apparaît supérieure à celle du même acide en milieu liquide et sa courbe de titration plus progressive. Cela rend nécessaire une détermination expérimentale de ces phénomènes sur un système modèle afin de connaître et de comprendre précisément les effets responsables de ces différences. Le modèle de la titration en solution n'apparaissant donc pas fiable, diverses monocouches organiques en surface comportant des groupements COOH ont été étudiées.

1-1- Systèmes étudiés

Les premières recherches ont été menées sur des systèmes peu contrôlés nommés PE-CO_2H [70] où les fonctions carboxyles à titrer étaient localisées au sein d'un substrat polymère soumis préalablement à un traitement oxydant. Outre la stabilité non maîtrisée de ces édifices, la difficulté principale pour mener des études sur de tels systèmes réside dans la méconnaissance de l'emplacement des groupements carboxyles par rapport à l'interface. L'environnement de ceux-ci apparaît primordial dans leur titration et diffère justement fortement dans le cas où certains groupements sont localisés en surface et d'autres enfouis dans la couche organique. Cette difficulté a conduit à étudier des couches plus organisées. Des surfaces recouvertes de simples monocouches présentant les groupements à titrer à leurs extrémités ont alors été privilégiées. Des monocouches acides auto –assemblées (SAM) ont ainsi été préparées par adsorption de thiols sur or [71, 72], silanisation sur substrats de silicium oxydés en surface [73] ou greffage direct sur silicium hydrogéné [74] (dont la préparation a été présentée au chapitre précédent).

1-2- Techniques utilisées

De nombreuses techniques ont été mises en œuvre dans l'étude de la titration de ces monocouches en surface. Parmi les principales, il convient de citer les études de voltampéromètrie [75], microscopie à force atomique [76, 77], les mesures de capacité [78], d'angles de contact [71, 79] ou plus récemment la spectroscopie de plasmons de surface [80]. La diversité des résultats obtenus par la multitude de ces caractérisations, tant au niveau de la valeur du pK_a annoncée que de la forme des courbes de titration, paraît souvent associée aux limitations inhérentes aux nombreuses techniques de caractérisation utilisées. En effet, l'état d'ionisation des monocouches greffées en surface n'est qu'indirectement mesuré. Afin d'obtenir une détermination directe du degré d'ionisation, la spectroscopie infrarouge apparaît comme une méthode de choix. Les bandes associées aux groupements carboxyliques COOH et carboxylates COO^- sont en effet clairement attribuées et suffisamment séparées (> 150 cm^{-1}) sur les spectres infrarouges obtenus pour être analysées individuellement. Malgré cet avantage très tôt mis en évidence sur les systèmes PE-CO_2H [70], peu d'études ont été réellement menées par cette technique à cause de sa difficulté de mise en œuvre. Les études de SAM sur or présentent par exemple le désavantage intrinsèque d'une caractérisation *ex situ* [81] (par ellipsométrie) qui nécessite une déshydratation plus ou moins contrôlée de la surface préalable à la mesure.

Seuls deux groupes ont utilisé la spectroscopie infrarouge en mode ATR pour la caractérisation *in situ* de la titration de monocouches acides sur des substrats de silicium oxydé [82-84]. Le manque de contrôle de l'état de surface et de la concentration superficielle en groupements acides présents à la surface interdit néanmoins une analyse réellement quantitative des signaux obtenus. Celle-ci sera ici rendue possible par la calibration des concentrations en surface de groupements COOH à l'air [53] et COO^- en solution (annexe 2).

1-3- Intérêt de l'approche présentée

Ce chapitre présentera la titration acido-basique de groupements carboxyliques en surface suivie par spectroscopie infrarouge en mode ATR sur des surfaces acides ou mixtes préparées selon le mode opératoire décrit au chapitre précédent. Ce travail présente les avantages suivants par rapport aux études précédentes :

- Les monocouches sont denses, stables dans le temps et en milieu liquide (cf chapitre 2) et présentent une grande robustesse grâce à la liaison Si-C.
- La forme prismatique des échantillons préparés autorise une analyse de spectrocopie infrarouge en mode ATR qui augmente la sensibilité de cette technique et qui permet une analyse quantitative (*cf.* annexe 2).
- La composition chimique de la surface préparée (particulièrement la concentration exacte des groupements fonctionnels) est connue précisément et même déterminée expérimentalement pour chaque surface par la méthode d'analyse quantitative de surfaces acides et mixtes mise au point par Faucheux et al [53].

Ce chapitre décrira dans un premier temps le mode opératoire suivi et les précautions importantes à respecter pour réaliser les mesures. La méthodologie d'obtention des courbes de titration calibrées à partir des spectres enregistrés à différents pH pour des monocouches acides et mixtes sera ensuite explicitée. La forme particulière de ces courbes de titration permettra alors d'appréhender la forte influence d'une surface sur un équilibre acido-basique. Dans une dernière partie sera présenté un modèle intégrant les effets de solvatation réduite et d'interactions électrostatiques responsables de la différence des caractéristiques acido-basiques de groupements carboxyliques en solution ou appartenant à des monocouches greffées sur une surface.

2- Mode opératoire

Les échantillons de silicium utilisés sont de type n, orientés selon la direction (111), purifiés par la méthode de fusion de zone et de résistivité 130-150 Ωcm. Les échantillons sont rectangulaires (15×18 mm^2) et d'épaisseur 500 μm. Afin de pouvoir réaliser l'étude par spectroscopie infrarouge, les deux faces sont polies et les échantillons découpés et préparés de forme prismatique (*cf.* annexe 2). L'angle des biseaux (environ 45°) est mesuré précisément à l'aide d'un laser afin de pouvoir réaliser une calibration infrarouge réellement quantitative. La valeur trouvée dans l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre est de 48°.

Les surfaces greffées étudiées dans ce chapitre sont préparées à partir des surfaces hydrogénées atomiquement planes obtenues par la méthode présentée au chapitre 1. Ce choix est motivé par la nécessité de connaître le nombre de groupements présents. Lors des procédures d'hydrogénation (utilisant NH_4F en absence d'oxygène), de greffage et de rinçage, toutes les précautions présentées aux chapitres 1 et 2 concernant la pureté des produits et de l'eau ultrapure utilisés sont scrupuleusement suivies.

Le greffage est ici réalisé par la procédure d'hydrosilylation photochimique en une étape. Les surfaces mixtes décyle/carboxydécyle sont obtenues par réaction directe de la surface fraîchement hydrogénée dans un mélange d'acide 10-undécylénique et de 1-décène.

Les solutions tamponnées sont préparées à partir de l'acide phosphorique (3 couples acido-basiques de pK_a 2,1; 7,2 et 12) et de l'acide borique (pK_a=10,2) avec le potassium comme contre-ion. La concentration des solutions est de 10^{-2} mol/L afin de s'affranchir au maximum des contributions indésirables dans le spectre infrarouge des ions composant le tampon. Seule la solution à pH 14 est préparée à partir d'une solution de soude molaire.

Les produits utilisés sont fournis par SDS pour l'acide phosphorique 85% et l'hydroxyde de potassium 85%, par Merck pour l'acide borique 99,5%, le phosphate de potassium monobasique 99% et dibasique 99% et par Fluka pour le phosphate de potassium tribasique 95%. Les mesures *in situ* sont réalisées à l'aide de la cellule spécialement usinée présentée sur la figure 3.1. Le faible volume de 100 μL de liquide circulant dans la cellule permet un renouvellement rapide des solutions assurant un contrôle fiable de la valeur du pH après chaque changement d'électrolyte. La circulation est initiée en réalisant une dépression à l'aide d'une seringue placée sur le tuyau de sortie de la cellule, les solutions s'écoulent ensuite par gravitation. L'intérêt est ici de conserver tout au long d'une série la surface de l'échantillon au contact du liquide sans réexposition à l'air.

Dans toutes les figures présentant des spectres infrarouges *in situ*, la surface de référence est la surface en contact avec la solution à pH 2. La surface à l'air ne peut être utilisée ici comme référence car alors les spectres d'absorption d'une surface au contact avec un liquide sont largement dominés par les bandes associées à la molécule H_2O, empêchant de discerner les contributions des bandes COOH et COO^- associées aux groupements carboxyliques. Les groupements ionisables sont effectivement en très faible quantité. Cette grande sensibilité de la spectroscopie infrarouge envers la vibration δOH_2 de la molécule d'eau rend le spectre d'absorbance difficilement utilisable dès qu'une micro bulle d'air est présente lors de l'enregistrement d'un des spectres.

La première solution à pH 2 qui fournira le spectre de référence est renouvelée plusieurs fois de façon à s'assurer l'obtention d'un spectre pour lequel la surface est entièrement mouillée au niveau de la zone en contact avec le liquide. Le choix du spectre de la surface au pH le plus acide comme spectre de référence se justifie par la grande stabilité des surfaces greffées aux pH acides. Cette intégrité conservée qui a été mise en évidence notamment par les mesures de photoluminescence ou de photopotentiel de surface au chapitre précédent, permet de renouveler de nombreuses fois (autant que nécessaire) la solution à pH 2 jusqu'à obtenir un spectre de référence convenable. Les solutions sont ensuite introduites par valeurs de pH croissantes. En fin de série, la solution à pH 2 est ré-introduite afin d'observer une éventuelle modification de la surface à la suite du passage au pH le plus basique.

La valeur du diamètre du joint (10 mm) maintenant l'échantillon sur la cellule et assurant l'étanchéité du montage réduit le nombre de réflexions internes utiles pour l'absorbance *in situ* à environ 10 (correspondant à l'aire de l'échantillon effectivement en contact avec les électrolytes). Les spectres sont enregistrés en circuit ouvert, l'application d'un potentiel ne montrant pas d'influence significative sur l'intensité des bandes. Les spectres obtenus en polarisation *s* et *p* sont analysés quantitativement suivant la méthode présentée dans la suite.

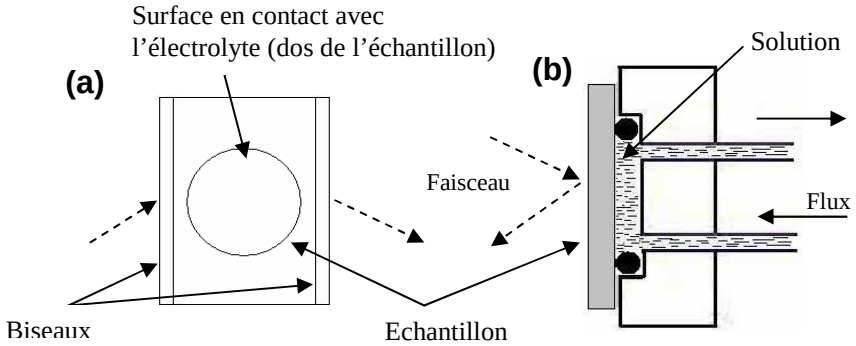


Figure 3.1 : Schémas de la cellule de circulation utilisée pour l'étude infrarouge *in situ*.(a) vue de face de l'échantillon de forme prismatique (ATR). (b) vue de côté de la cellule.

3- Résultats

Tous les échantillons sont initialement caractérisés *ex situ* par spectroscopie infrarouge pour quantifier la composition des monocouches greffées. Cette analyse préliminaire permet de vérifier la qualité de la surface et notamment de s'assurer que les molécules de réactifs (acide undécylénique) n'ayant pas réagi et liées par des liaisons H aux groupements carboxyliques des chaînes greffées ont bien été désorbées par le rinçage à l'acide acétique à chaud. De plus, cette calibration initiale permet de connaître précisément la concentration des groupements carboxyliques en surface. La procédure utilisée permet ainsi de préparer des surfaces mixtes avec une concentration de chaînes organiques en surface de l'ordre de 2,5-3 10^{14} cm^{-2}, correspondant à une couverture de la surface par rapport au nombre initial de liaisons Si-H de l'ordre de 30 à 40%, proche de la valeur maximale théorique de 50% [53].
Comme indiqué dans le chapitre précédent, les échantillons sont nommés par le pourcentage de groupements carboxyliques présents dans la couche. La quantité mesurée de sites COOH en surface est indiquée sur chaque spectre présenté.

3-1- Spectres *in situ* caractéristiques- Principe de l'analyse

La figure 3.2 présente les spectres caractéristiques en polarisation *s* et *p* d'une surface 100% acide en contact avec une solution à pH 11. Le spectre de référence est le spectre obtenu dans une solution à pH 2. Les spectres sont présentés ici dans la région d'absorption des groupements C=O (1300-1800 cm^{-1}) avant toute correction.

Quatre bandes sont clairement identifiables. La bande à 1720 cm^{-1} est caractéristique de la vibration νC=O associée aux groupements COOH en phase liquide (les liaisons H que ces groupements forment avec les molécules d'eau sont responsables d'un élargissement des bandes par rapport au signal obtenu pour une surface sèche). Le fait que l'intensité soit négative indique que la concentration en groupements COOH a diminué lors d'une augmentation de pH.
Simultanément, les bandes d'absorption positives situées à 1400 et 1550 cm^{-1}, caractéristiques des groupements COO^-, sont le signe de l'augmentation du nombre de sites ionisés.

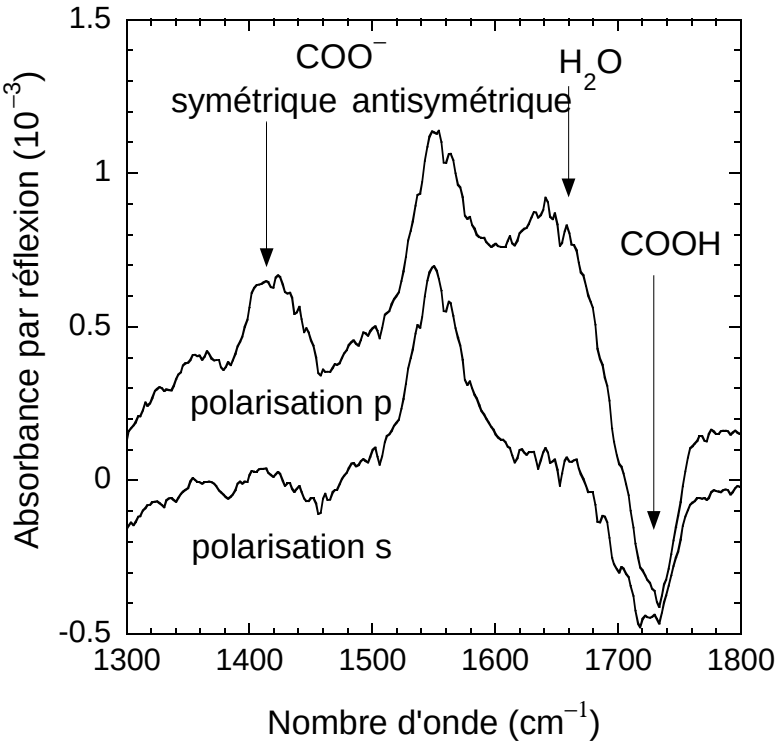


Figure 3.2 : Spectres infrarouges non corrigés en polarisation *s* et *p* pour une surface acide ($N_{C=O}$=2,5 10^{14} cm^{-2})

La large bande située à 1640 cm^{-1} est attribuée au mode δOH_2 de la molécule d'eau. Cette bande apparaît systématiquement positive, indiquant une augmentation de la densité des molécules d'eau au voisinage de la surface quand le pH augmente. Cette observation est cohérente avec les diverses mesures d'angles de contact qui montrent une augmentation du caractère hydrophile de la surface avec le pH. Ce comportement se justifie par une meilleure solubilité des groupements ionisés à haut pH (de type COO^-) par rapport aux groupements protonés COOH présents aux bas pH. Cet effet est malheureusement difficilement quantifiable. L'augmentation avec le pH de la mouillabilité de la surface entraîne une élimination progressive des micro-bulles d'air dont il a déjà été question et qui étaient initialement présentes à pH 2. Le manque de reproductibilité de ce dernier phénomène rend difficile une analyse quantitative de cette bande à 1640 cm^{-1}.

La détermination quantitative du nombre de groupements acides ionisés conduit à analyser les bandes C=O en fonction de la polarisation (*s* ou *p*). Les spectres sont décomposés dans la zone 1470- 1800 cm^{-1} et ajustés comme superposition linéaire de cinq composantes bien identifiées. Celles-ci sont une ligne de base linéaire, un spectre typique de l'eau atmosphérique présente dans l'environnement du spectromètre, et les trois bandes dont il a

déjà été question : la large bande située à 1640 cm^{-1}, attribuée au mode δOH_2 de la molécule d'eau, et les bandes νC=O associées aux vibrations des groupements COOH (1720 cm^{-1}) et COO^- (1550 cm^{-1}). Les spectres de ces trois dernières composantes, utilisés pour l'ajustement de l'ensemble des spectres, sont déterminés à partir de l'ajustement des spectres à pH 11 de la figure 3.2 par trois fonctions pseudo-Voigt. Le choix de la borne négative à 1470 cm^{-1} se justifie par la difficulté d'ajuster la bande $\nu_s COO^-$ à tous les pH. En effet, les solutions tampons préparées à partir des ions borates (pH 9, 10) présentent une bande supplémentaire à 1400 cm^{-1}, associée aux contre-ions borates, superposée à la bande $\nu_s COO^-$.

Les bandes νC=O associées aux vibrations des groupements COOH (1720 cm^{-1}) et COO^- (1550 cm^{-1}) peuvent être analysées quantitativement selon la méthode présentée dans l'annexe 2. Elle repose sur la mesure de l'intensité de ces bandes pour des concentrations connues dans un milieu homogène au contact de la surface au sein du même système que celui présenté précédemment. Les molécules choisies pour simuler nos acides en surface ont été des acides carboxyliques dont la longueur de la chaîne organique est variable. La figure 3.3 présente ainsi la zone νC=O du spectre infrarouge à différentes concentrations de l'acide butanoïque (plus long acide gras soluble à ces concentrations) et du butanoate.

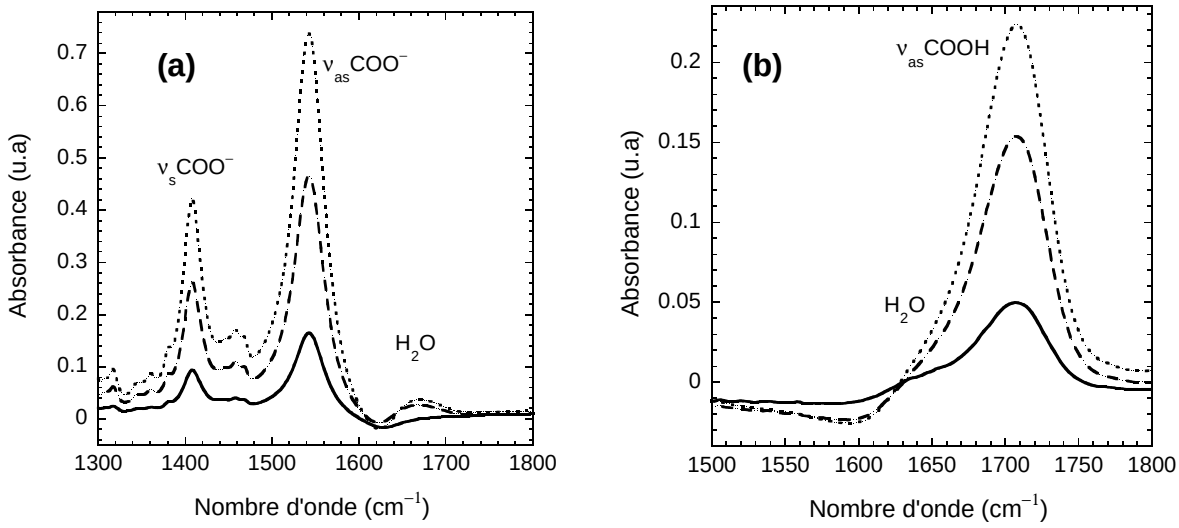


Figure 3.3 : Spectres infrarouges dans la région 1300-1800 cm^{-1} du butanoate de sodium (a) et de l'acide butanoïque (b) en solution aqueuse à différentes concentrations (0,213 mol/L : traits pleins; 0,615 mol/L : traits discontinus et 0,988 mol/L : traits pointillés)

Afin de rendre l'analyse quantitative, la bande située à 1550 cm^{-1} est préférentiellement utilisée. Diverses raisons justifient le choix préférentiel de cette bande.

- Compte tenu de la faiblesse des signaux étudiés, la qualité d'une calibration sera optimum pour une bande peu perturbée par les bandes alentour. Ainsi, la large bande à 1640 cm^{-1} est située à un nombre d'onde plus proche de la bande associée aux groupements COOH que de celle associée aux groupements COO^- et perturbera donc davantage l'ajustement de la bande νC=O des groupements protonés.
- L'analyse quantitative repose sur une comparaison entre les bandes mesurées sur la surface et celles de la solution de calibration contenant des groupements COOH et COO^-. De ce point de vue, la bande COOH présente un inconvénient. En effet, les paramètres de celle-ci (largeur, position) dépendent fortement de l'environnement des groupements carboxyliques. La solvatation d'un acide en solution par des molécules d'eau via des liaisons H diffère sensiblement de celle d'un acide situé à l'interface entre une solution aqueuse et un tapis de chaînes alkyles. On peut remarquer à titre d'exemple que la bande est plus large quand elle est associée à un acide carboxylique en contact avec une solution aqueuse (figure 3.2) que lorsqu'elle est à l'air libre (figure 2.7), cas pour lequel la solvatation par les molécules d'eau est absente.
- La réalisation de la calibration des bandes νC=O nécessite l'étude de solutions aqueuses dans lesquelles sont dilués les acides choisis. La forme déprotonée et donc ionique est plus facilement solubilisée en phase aqueuse que la forme COOH. Cette plus grande solvatation autorise l'accès à des concentrations de solutions supérieures et donc à une calibration plus précise.

L'ensemble de ces raisons justifie l'utilisation de la bande située à 1550 cm^{-1}, associée à la formation de groupements COO^-, pour une étude quantitative de l'équilibre de dissociation des groupements ionisables.

La figure 3.4 montre la relation entre l'intensité de cette bande, déterminée à partir des spectres de la figure 3.3.a, et la concentration en groupements COO^- dans le milieu.

Les points expérimentaux sont alignés sur une droite passant par l'origine. Les valeurs de γ_s et γ_p (coefficients de proportionnalité entre absorption infrarouge et concentration) trouvées différent fortement entre l'acétate et le butanoate mais apparaissent identiques pour le butanoate et le pentanoate. Cette absence de variation pour ces coefficients entre un acide gras contenant 4 ou 5 carbones suggère que la section efficace d'absorption des groupements

COO^- est indépendante de la longueur de la chaîne à partir de 4 carbones. Les coefficients trouvés pour le butanoate seront donc utilisés pour quantifier la titration des acides greffés (chaîne de 10 carbones) en surface. L'utilisation de l'acétate mènerait à une calibration erronée. La différence peut s'expliquer par le fait que la polarité de la liaison C=O est affectée par la courte longueur des chaînes. Cet « effet courte chaîne » pour un nombre de carbones inférieur à 4 peut également être rapproché des observations faites sur la figure 2.6 pour l'attribution des vibrations infrarouges des liaisons C-H de chaînes courtes greffées.

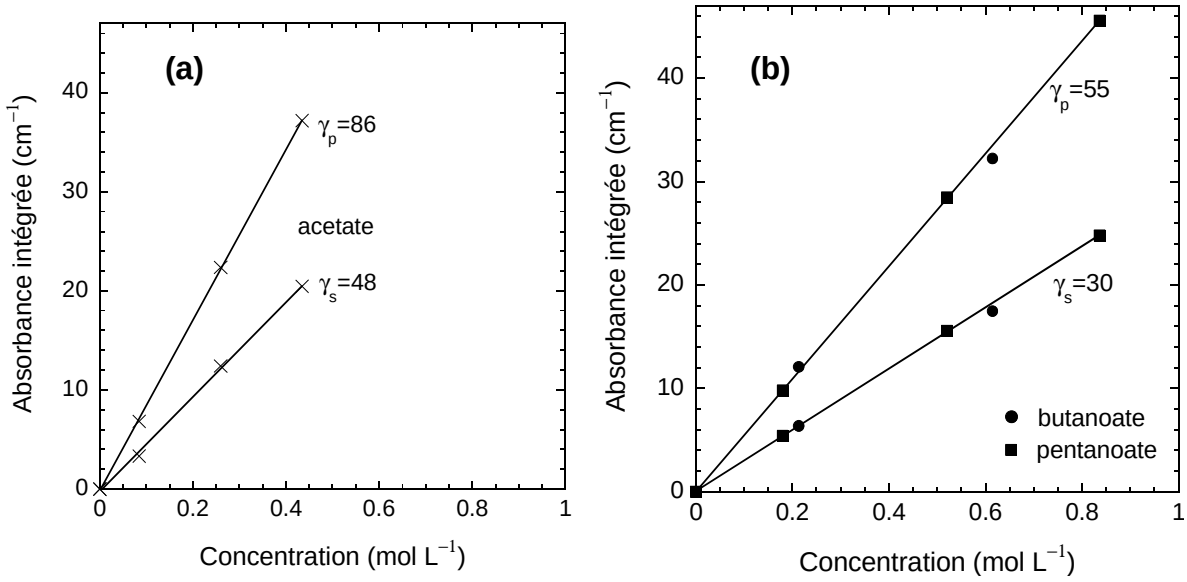


Figure 3.4 : Relation entre l'absorption intégrée de la bande $\nu_{as}COO^-$ et la concentration en acétate(a), butanoate et pentanoate(b) en solution. γ_s et γ_p sont les coefficients de la régression linéaire pour les polarisations *s* et *p* (φ=48°).

La figure 3.5 présente une série de spectres enregistrés *in situ* pour des pH situés entre 3 et 11 (spectre de référence enregistré à pH 2). Pour un meilleur suivi du processus acido-basique, les spectres sont présentés après soustraction de la ligne de base linéaire et des contributions de la vapeur d'eau et de la bande d'absorption δOH_2 de la molécule d'eau déterminées par la procédure d'analyse présentée précédemment. Avec l'augmentation du pH, on constate une diminution continue de la bande d'absorption $\nu C=O$ située autour de 1720 cm^{-1} (associée à la disparition des groupements COOH) corrélée à une augmentation des bandes d'absorption à 1400 et 1550 cm^{-1} (associées à la formation de groupes COO^-). L'évolution de la bande $\nu_s COO^-$ est surprenante. Son maximum d'intensité est obtenu pour un pH égal à 9 (contrairement à la bande $\nu_{as}COO^-$). Cela s'explique par la superposition à cette bande de la

contribution associée aux ions borates à ce pH. La très forte dépendance de la bande $\nu_s COO^-$ vis-à-vis de la polarisation par rapport aux bandes $\nu_{as} COO^-$ et $\nu_{as} COOH$ donne des informations sur la structure des couches qui seront détaillées dans une partie de la discussion sur la conformation des chaînes au sein de la monocouche.

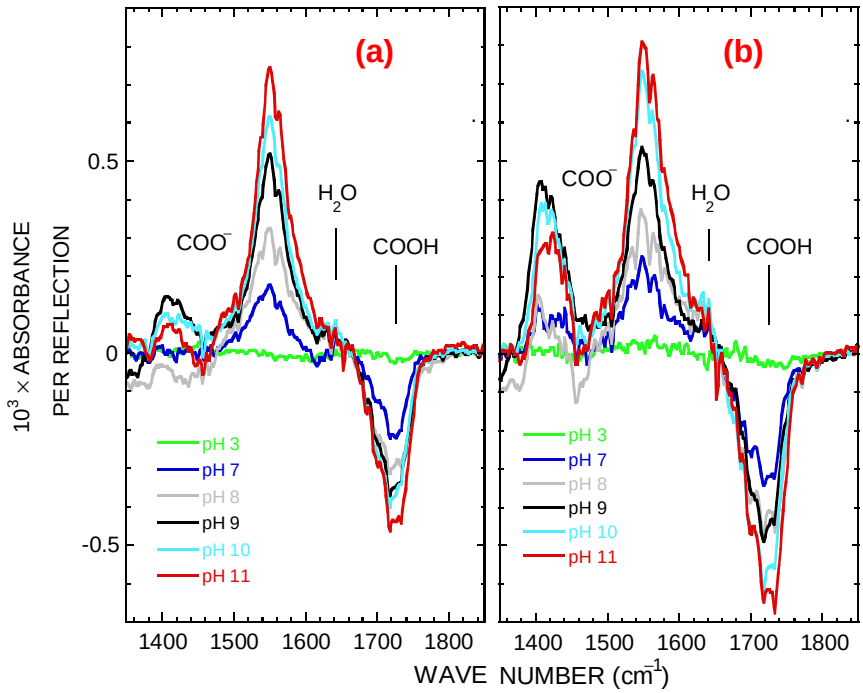


Figure 3.5 : Spectres infrarouges corrigés à différents pH en polarisation *s* (a) et *p* (b) pour une surface acide ($N_{C=O}$=2,5 10^{14} cm^{-2}). Spectre de référence enregistré à pH 2.

3-2- Domaine de pH étudié

Pour la réalisation d'une étude quantitative fiable et contrôlée de l'équilibre acido-basique, il apparaît nécessaire de s'assurer de la stabilité des surfaces de Si (111) dans le domaine de pH de l'étude. Les mesures de photopotentiel réalisées au chapitre précédent ont indiqué que l'intégrité de la couche était conservée jusqu'à pH 11 malgré une légère détérioration de l'interface à partir de pH 9 révélée par des mesures de photoluminescence. Une étude par spectroscopie infrarouge des surfaces à pH 2 après divers traitements basiques a été menée ici pour compléter ces informations et s'assurer de la réversibilité de l'équilibre acido-basique.

La figure 3.6.a montre dans la zone 900-3000 cm^{-1} deux spectres infrarouges d'absorption obtenus à pH 2 après l'exposition d'une surface acide une quinzaine de minutes à des solutions à pH 11 (spectre situé en bas) et pH 14 (spectre situé en haut). La référence est le

spectre de la même surface enregistré à pH 2 avant les traitements dans les pH alcalins. Seule la surface acide ayant subi le traitement dans l'hydroxyde de potassium KOH molaire présente des bandes caractéristiques dans son spectre d'absorption infrarouge. Deux bandes négatives sont distinguables et associées à la perte de groupements COOH (1720 cm^{-1}) et CH_2 (2800- 2900 cm^{-1}) initialement présents dans la couche greffée. L'analyse quantitative de ces bandes indique qu'approximativement 1/3 de la couche a disparu, sans doute dégradée par la gravure chimique du silicium en milieu KOH (phénomène connu dans les bases fortes [85]) au niveau des défauts de la couche. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de monocouches alkyles dans une solution NH_4F [86]. La large bande positive située entre 900 et 1200 cm^{-1} est attribuée à la formation de ponts Si-O-Si créés lors de l'oxydation des surfaces de silicium. Cette oxydation intervient lorsque la solution à pH plus acide est remise en contact avec la surface partiellement déprotégée.

L'absence de bandes caractéristiques sur le spectre de la surface ayant subi le traitement à pH 11 valide la stabilité de la monocouche dans ces conditions (pas de pertes dans la zone νC-H) et la réversibilité totale de l'équilibre COOH $\leftrightarrow$ COO^- (pas de changements dans la zone νCO). De plus, l'absence de bande large dans la zone 900-1200 cm^{-1} montre l'absence d'une oxydation significative de l'interface silicium- couche organique. On constate de même l'absence de changements significatifs de la surface lors de traitements à des pH moins élevés.

L'étude faite par spectroscopie infrarouge complète donc l'étude faite par photoluminescence et photopotentiel au chapitre précédent. Elle confirme que le traitement à pH 11 n'est pas destructif pour la couche organique mais entraîne la formation de liaisons Si-OH agissant comme des défauts électriques à l'interface. Elle montre de plus que le traitement à pH 14 est quant à lui destructif pour la couche greffée.

Pour les raisons exposées précédemment, la dépendance en pH de la bande $\nu_{as}COO^-$ (1550 cm^{-1}) a été spécialement étudiée. Les spectres d'absorption obtenus aux différents pH (spectre de référence pris à pH 2) dans la zone 1450-1650 cm^{-1} sont présentés sur la figure 3.6.b. L'intensité de la bande $\nu_{as}COO^-$ augmente continûment jusqu'à pH 10. Elle n'évolue ensuite que faiblement pour une augmentation du pH de 10 à 12, ce qui militerait pour l'atteinte d'un « plateau » habituellement associé à la fin de la titration (totalité des groupements C=O sous la forme carboxylate COO^-). Or, l'intensité de la bande $\nu_{as}COO^-$ à pH 14 apparaît supérieure à la valeur de ce supposé « plateau ». L'hypothèse d'une titration achevée à pH 11 s'en trouve

par conséquent contredite. Malheureusement, les conclusions tirées précédemment de la figure 3.6.a montrent que l'intégrité de la couche n'est pas conservée à ce pH, rendant le spectre obtenu à pH 14 inutilisable pour une analyse quantitative fiable.

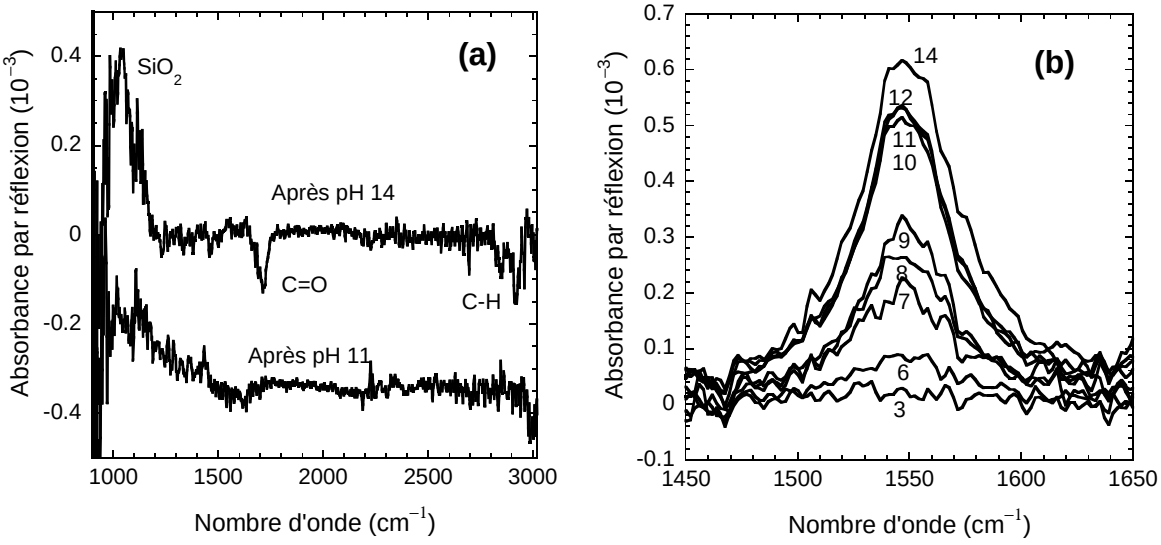


Figure 3.6 : Spectres infrarouges en polarisation *s* d'une surface mixte 75% ($N_{C=O}$=1,9 10^{14} cm^{-2}) (a) en contact avec une solution à pH 2 après un traitement dans KOH 1M (pH 14) (spectre du haut) et dans le tampon phosphate à pH 11 (spectre du bas) et (b) à différents pH dans la zone 1450-1650 cm^{-1}. Le spectre de référence est enregistré à pH 2 avant les traitements.

En conséquence, l'étude de la titration acido-basique des groupements carboxyliques en surface se déroulera dans le domaine de stabilité de la couche (2<pH<11) au sein duquel l'équilibre acido-basique est réversible. Il convient néanmoins de garder à l'esprit que l'ionisation n'est pas complète à pH 11.

3-3- Etude quantitative de la titration de surface

La figure 3.7 montre l'évolution de la concentration des sites COOH et COO^- à la surface d'une monocouche en fonction du pH. Les concentrations sont exprimées en nombre de sites par cm^2, les valeurs ayant été obtenues à partir de la calibration quantitative des bandes $\nu_{as}COO^-$ et $\nu_{as}COOH$ présentée dans l'annexe 2. Le nombre de sites ionisables initialement présents sur la surface (1,9 10^{14} cm^{-1}) a été déterminé à l'aide de la calibration *ex situ* de la bande $\nu_{as}COOH$ selon la méthode développée par Faucheux et al [53].

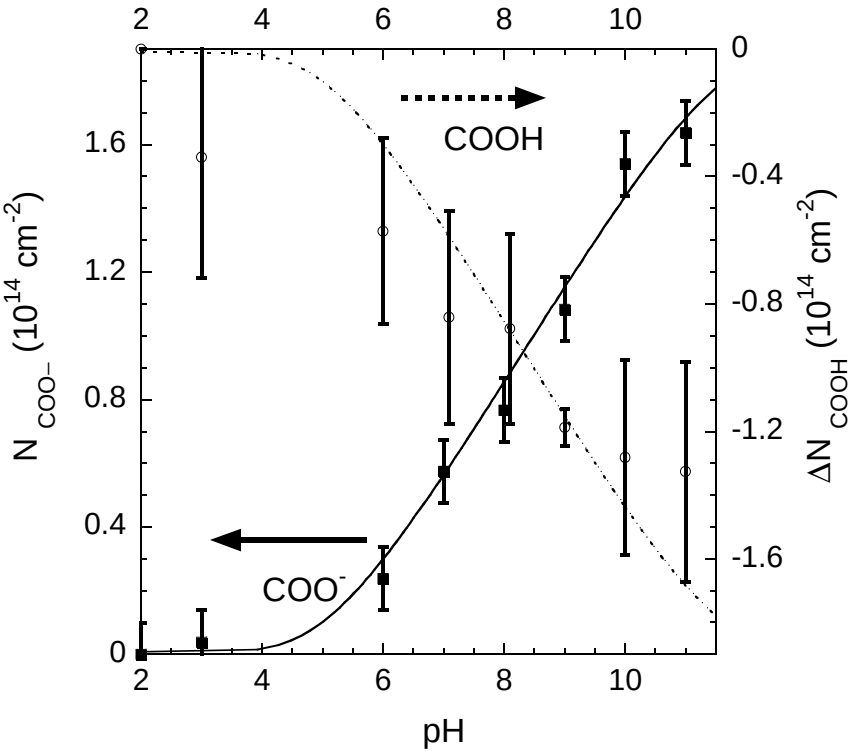


Figure 3.7 : Evolution de la concentration en surface des groupements COOH et COO^- en fonction du pH pour une surface mixte 75% ($N_{C=O}$=1,9 10^{14} cm^{-2})

Comme on s'y attend pour une titration acido-basique, l'augmentation de la concentration en surface des groupements COO^- est quantitativement compensée par la diminution de la concentration en surface de groupements COOH. L'anticorrélation apparaît néanmoins imparfaite à cause de l'imprécision sur la valeur de N_{COOH} dont il a déjà été question. Le recouvrement entre la bande $\nu_{as}COOH$ et δOH_2 est notamment trop important pour réaliser une quantification correcte de la contribution de chacune de ces bandes. Les barres d'erreurs plus faibles sur le calcul de N_{COO^-} justifient le choix formulé précédemment d'utiliser la bande $\nu_{as}COO^-$ pour l'étude de la titration acido-basique.

Le démarrage de la titration, définie en chimie des solutions comme le pH pour lequel 10% des groupements sont ionisés, se situe autour de pH 6, une valeur supérieure au pK_a d'un acide carboxylique en solution (autour de 5). Le saut en fonction du pH apparaît de plus nettement moins abrupt que dans le cas d'une solution homogène. Enfin, notre calibration indique que la concentration des groupements COO^- à pH 11 est de 1,6 10^{14} par cm^2 pour cette surface, ce qui correspond à une ionisation de seulement 85% des groupements COOH initialement présents sur la surface sèche. Cette caractérisation quantitative d'une ionisation incomplète de la couche à pH 11 confirme le résultat qualitatif déduit de la figure 3.6.b. Il est contraire à l'hypothèse communément admise par les précédentes études semi-quantitatives

effectuées sur des systèmes similaires selon laquelle la couche greffée ne présente en surface que des groupements COOH à bas pH et des groupements COO^- à haut pH (correspondant à une ionisation totale de la couche).

Les courbes de titration de surfaces mixtes de différentes compositions sont présentées figure 3.8. Elles montrent une allure générale identique pour les diverses dilutions des groupements COOH dans la couche alkyle. La titration démarre autour de pH 6 et le processus se déroule plus progressivement que dans le cas d'une titration classique en solution. Enfin, comme il a été déjà précédemment observé sur les différents systèmes dans lesquels les groupements à titrer sont confinés sur des surfaces, le pK_a « moyen » (pH pour lequel $N_{COOH}=N_{COO-}$) apparaît toujours supérieur en surface à celui obtenu en solution.
L'encart de la figure 3.8 montre de plus que pour la totalité des surfaces mixtes étudiées, la concentration des groupements COO^- présents à pH 11 est systématiquement inférieure à la concentration initiale de groupements ionisables (≈ 85 %).

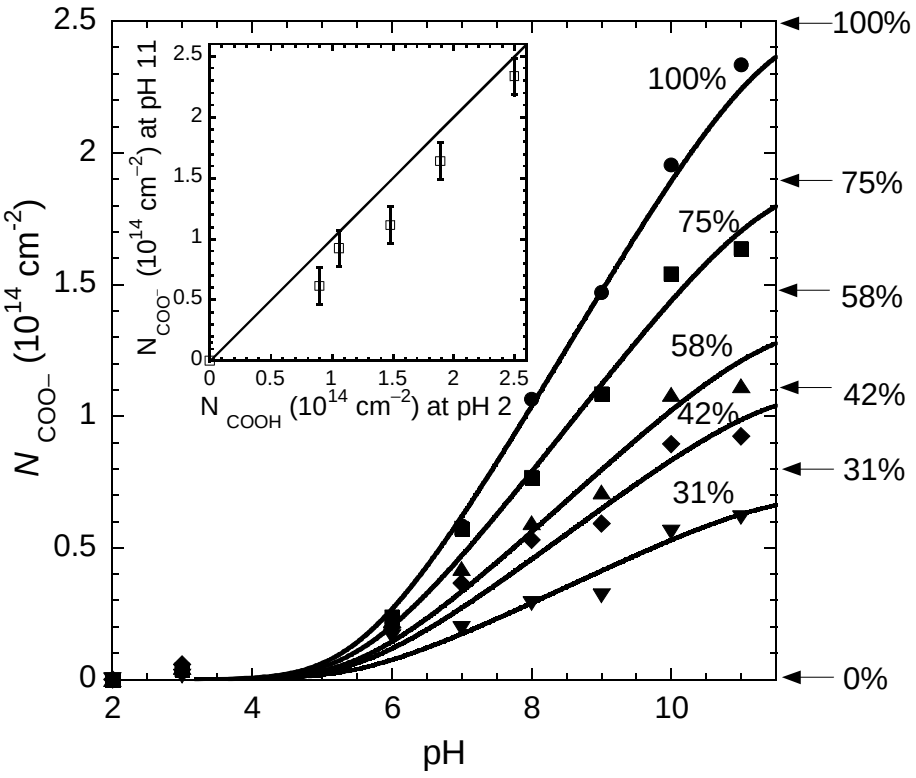


Figure 3.8 : Courbes de titration de différentes surfaces mixtes. Les flèches indiquent la concentration initiale de groupements ionisables mesurée *ex situ* sur les surfaces sèches. L'encart indique la quantité de groupements ionisés à pH 11 par rapport à la quantité présente mesurée *ex situ*.

3-4- Influence de la longueur de chaîne

Afin d'étudier l'influence de la composition de la couche alkyle dans laquelle sont dilués les groupements carboxyliques sur les caractéristiques de son ionisation, des surfaces mixtes préparées par greffage dans une solution contenant un mélange d'un volume d'acide undécylénique pour deux volumes d'alcène aliphatique de différentes longueurs ont été étudiées. La figure 3.9 présente les spectres obtenus à pH 11 en polarisation *s* dans la zone de vibration des groupements C=O (1400-1800 cm^{-1}) pour le cas de chaînes acides de 11 carbones diluées dans des monocouches de 6, 8 ou 10 carbones. Ces spectres montrent que la quantité de groupes carboxyliques ionisés à pH 11 n'est pas modifiée par un raccourcissement des chaînes alkyles dans lesquelles ils se trouvent dilués. L'absence pour toutes ces dilutions de la bande $\nu_s COO^-$ en polarisation *s* est également constatée. Ces informations seront discutées dans la partie suivante.

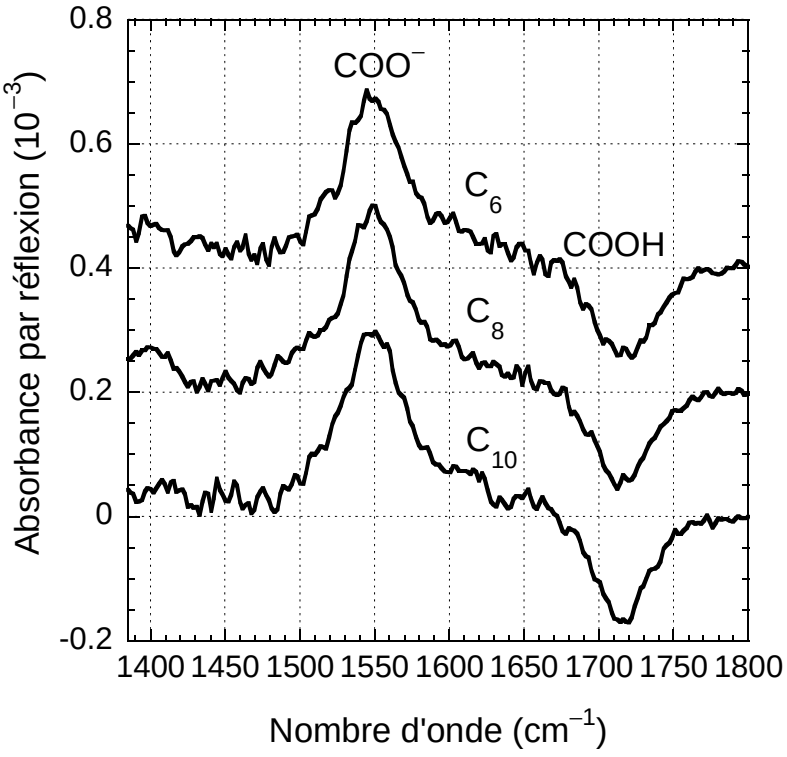


Figure 3.9 : Spectres infrarouges en polarisation *s* à pH 11 de surfaces mixtes 42 % ($N_{C=O}$=1,1 10^{14} cm^{-2}) obtenus par greffage dans des mélanges 1:2 d'acide undécylénique et d'hexène (C_6), d'octène(C_8) et de décène(C_{10}).

4- Discussion

4-1- Modèle pour la titration en surface

Les données de spectroscopie infrarouge présentées dans la partie précédente (figures 3.7 et 3.8) ont mis en évidence les différences entre un équilibre acido-basique de groupements COOH en surface et en milieu homogène. Les caractéristiques de la titration étudiée peuvent être comparées à celles du système déjà utilisé pour la calibration et ressemblant le plus aux chaînes alkyles greffées terminées par des COOH, les acides gras en solution. La titration commence en surface à un pH (≈ 6) supérieur au pK_a d'un acide gras en solution (≈ 5 [87, 88]) et s'étend sur une zone de pH sensiblement supérieure, plus de 6 unités en surface contre à peine 2 en solution.

Les différences de solvatation des groupements à titrer et les interactions électrostatiques entre les groupements ionisés sont avancées pour justifier les changements observés lors du confinement en surface.

Les interactions électrostatiques, plus intenses en surface qu'en phase liquide, ont été évoquées dans de nombreux travaux pour expliquer l'étalement de la courbe de titration des groupements greffés en surface [77, 78, 81]. La réduction des distances moyennes entre deux groupes ionisables est un premier facteur responsable de l'importance accrue des interactions électrostatiques à une surface. En effet, la distance entre 2 groupements COOH en surface est typiquement de 7 Å pour une surface 100% acide ($N_{C=O}$=2,5 10^{14}cm^{-2}) alors qu'elle est de l'ordre de 25 Å en moyenne par exemple pour une solution au sein de laquelle les molécules à ioniser ont une concentration c=0,1 mol/L. De plus, l'écrantage de Coulomb réduisant les interactions électrostatiques est également plus efficace en 3 dimensions.

Ce problème d'interactions entre groupements en surface est connu en électrochimie [66, 89]. L'augmentation de l'interaction entre les groupements présents à la surface d'une électrode est vue comme la conséquence de l'accumulation d'une charge négative à la surface de l'électrode, ce qui induit un potentiel négatif $\delta\phi_s$ entre l'électrode et l'électrolyte. Ce potentiel favorise l'accumulation de protons en solution au voisinage de la surface. Cet effet augmente naturellement avec la proportion α de groupements ionisés. Selon la statistique de Boltzmann, la concentration de protons au voisinage de la surface peut être donnée par la relation :

$$\left[H^+\right]_s = \left[H^+\right]_0 \exp(-\frac{q\delta\phi_s}{k_B T}) \quad (3.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire, $[H^+]_s$ et $[H^+]_0$ les concentrations en protons respectivement au voisinage de la surface et au sein de l'électrolyte.

La constante d'équilibre K_a de la réaction acido-basique RCOOH ←→ $RCOO^-$ + H^+ au voisinage de la surface est donc donnée par $K_a = [H^+]_s \times \alpha/(1-\alpha)$. On en déduit la relation entre la proportion de groupes ionisés et le pH de la solution :

$$pH = pK_a + \log\frac{\alpha}{1-\alpha} - \frac{1}{2.3}\frac{q\delta\phi_s}{k_B T} \quad (3.2)$$

Les deux premiers termes de l'équation (3.2) sont ceux d'une titration classique, le troisième est caractéristique des interactions électrostatiques entre les groupements confinés en surface. La zone de diffusion et l'écrantage des interactions électrostatiques dans l'électrolyte déterminent la relation entre le potentiel considéré $\delta\phi_s$ et le pourcentage α de groupements ionisés. Des modèles détaillés de double couche ont été proposés dans le cas de couches moléculaires contenant des groupements carboxyliques [90-92]. En utilisant le formalisme développé dans l'étude des interfaces électrolyte/ semi-conducteur [93], le potentiel $\delta\phi_s$ est considéré égal au potentiel de Helmholtz $\delta\phi_H$ (figure 3.10), ce qui revient à négliger les effets de la couche diffuse.

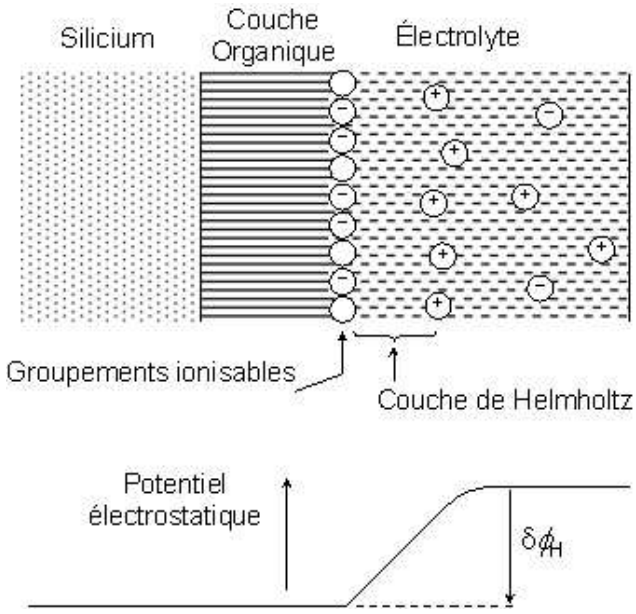


Figure 3.10 : Schéma de la distribution de charge et du profil de potentiel associé au voisinage de l'interface.

Cette approche permet d'obtenir une expression simple pour $\delta\phi_s$ à partir de α et de C_H, la capacité de Helmholtz, comme uniques variables.

$$- qN_s\alpha = C_H\delta\phi_s \tag{3.3}$$

En remplaçant dans l'équation (3.2) le potentiel $\delta\phi_s$ par son expression déterminée à partir de l'équation (3.3), on obtient une relation directe entre le pH et le pourcentage de groupements ionisés α où les seuls paramètres ajustables sont le pK_a et la capacité de Helmholtz C_H.

$$pH = pK_a + \log\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{1}{2.3}\frac{q^2 N_s\alpha}{C_H k_B T} \tag{3.4}$$

La figure 3.11 présente une série de courbes obtenues pour différentes surfaces mixtes (($N_{C=O}$=0,5 à 2,5 10^{14} cm^{-2}) avec des valeurs de pK_a (6,5) et de C_H (175 µF/cm^2) optimisées pour approcher les courbes expérimentales de la figure 3.8.

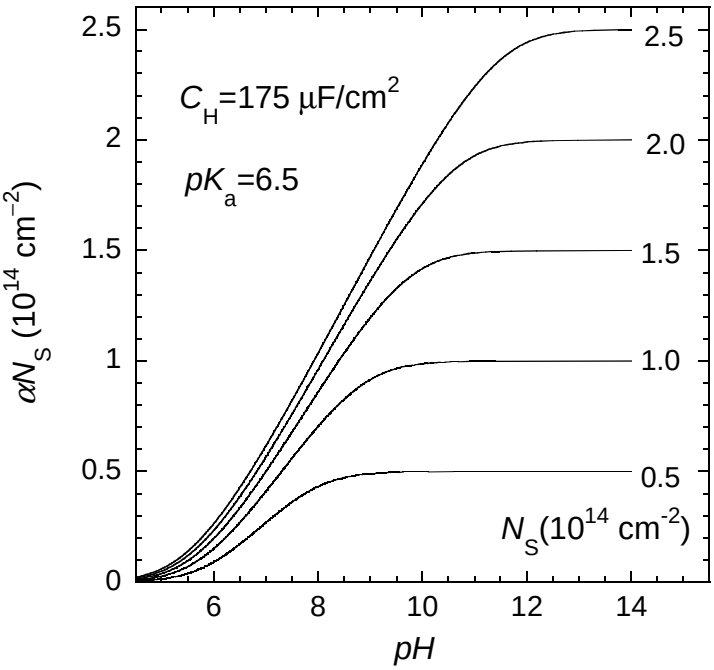


Figure 3.11 : Evolution de la concentration en groupements COO^- en surface en fonction du pH pour différentes valeurs de N_s, calculée d'après l'équation (3.4) relative au modèle présenté dans l'hypothèse de groupements ionisables répartis de façon homogène dans la couche.

L'accord satisfaisant de ces courbes théoriques avec les courbes expérimentales des surfaces mixtes les plus concentrées en groupements acides (> 75%) suggère une adéquation du modèle proposé avec la réalité de la titration en surface. Néanmoins, la légère divergence de comportements entre la théorie et l'expérience pour les surfaces mixtes les plus diluées suggère une amélioration possible du modèle qui sera mise en œuvre après avoir discuté de la répartition des groupements ionisables dans la couche.

Les valeurs optimisées trouvées pour les paramètres ajustables C_H et pK_a apparaissent d'autre part supérieures aux valeurs qui pouvaient être attendues.
Bien qu'il n'y ait pas de données disponibles concernant la valeur exacte de la capacité de Helmholtz pour les surfaces acides sur silicium, la valeur de 175 $\mu F/cm^2$ apparaît supérieure à celle attendue, de l'ordre de la dizaine de $\mu F/cm^2$. La pénétration d'espèces ioniques de la solution dans la partie supérieure de la monocouche, mise en évidence par des mesures de capacité [53], peut expliquer cette valeur élevée. Cette pénétration est encore accrue aux pH les plus élevés pour tous les types de surfaces greffées, comme il a été montré au chapitre précédent par des mesures *in situ* de photoluminescence et de photopotentiel.
La valeur élevée du pK_a par rapport à celle du pK_a d'acides gras en solution [87], indique une différence de solvatation des groupements à ioniser. L'environnement des COOH sur une monocouche organique restreint l'accessibilité de la fonction à déprotoner pour la solution. Le pK_a de « surface » apparaît ainsi supérieur d'une à deux unités de pH au pK_a en solution.

4-2- Conformation des chaînes acides dans la monocouche

La figure 3.5 a mis en évidence une dépendance des bandes, symétrique et antisymétrique, associées à la vibration du groupement COO^- par rapport à la polarisation du faisceau infrarouge. La bande symétrique $\nu_s COO^-$ est notamment quasiment absente en polarisation *s*. Pour le mode d'élongation symétrique du groupe carboxylate, le dipôle dynamique associé est parallèle à la bissectrice de l'angle formé par les deux liaisons carbone-oxygène. Par conséquent, les mêmes arguments employés pour indiquer l'orientation perpendiculaire à la surface Si(111) des liaisons Si-H sur les surfaces hydrogénées atomiquement planes (chapitre 1), montrent ici que les groupes carboxyliques possèdent une orientation quasi-perpendiculaire par rapport à la surface (figure 3.12).

D'une manière générale, pour une bande quelconque, le rapport r_{ps} de l'intensité du mode en polarisation *p* à celle du mode en polarisation *s* permet de déduire l'angle moyen θ du dipôle dynamique du vibrateur par rapport à la normale à la surface. Pour une distribution aléatoire de l'orientation du dipôle azimutal, r_{ps} est donné par $r_{ps} = (2I_z\cos^2\theta + I_x\sin^2\theta)/ (I_y\sin^2\theta)$ avec I_x, I_y et I_z les coefficients de l'intensité du champ dans les trois directions (donnés pour la calibration infrarouge dans l'annexe 2, I_x=1,75, I_y=2,11 I_z=2,41). L'angle d'inclinaison qui s'en déduit est donné par $\theta = \text{Arctg}\{[2I_z/(r_{ps}I_y - I_x)]^{1/2}\}$.

Le dipôle dynamique de la vibration antisymétrique des groupes carboxylates $\nu_{as}COO^-$ est aligné parallèlement à l'axe défini par la position moyenne des deux atomes d'oxygène (c'est-à-dire perpendiculairement au dipôle dynamique ν_sCOO^-). Le rapport r_{ps} pour la bande $\nu_{as}COO^-$ est d'approximativement 1,1, ce qui donne un angle $\theta \sim 70°$. Cette valeur est légèrement différente des 90° attendus par l'orientation présentée figure 3.12.b. La fluctuation non négligeable de l'orientation des têtes COO^- autour de la normale à la surface crée une distribution des dipôles pouvant expliquer cette différence.

Le rapport r_{ps} pour la bande νCOOH est d'approximativement 1,3, ce qui donne un angle $\theta \sim$ 65°. En considérant que le dipôle dynamique est approximativement colinéaire à la liaison C=O, cette valeur apparaît cohérente avec une bissectrice du groupe O=C-OH proche de la normale à la surface.

Pour résumer, l'ensemble de ces informations valide la conformation *all-trans* proposée figure 3.12.a.

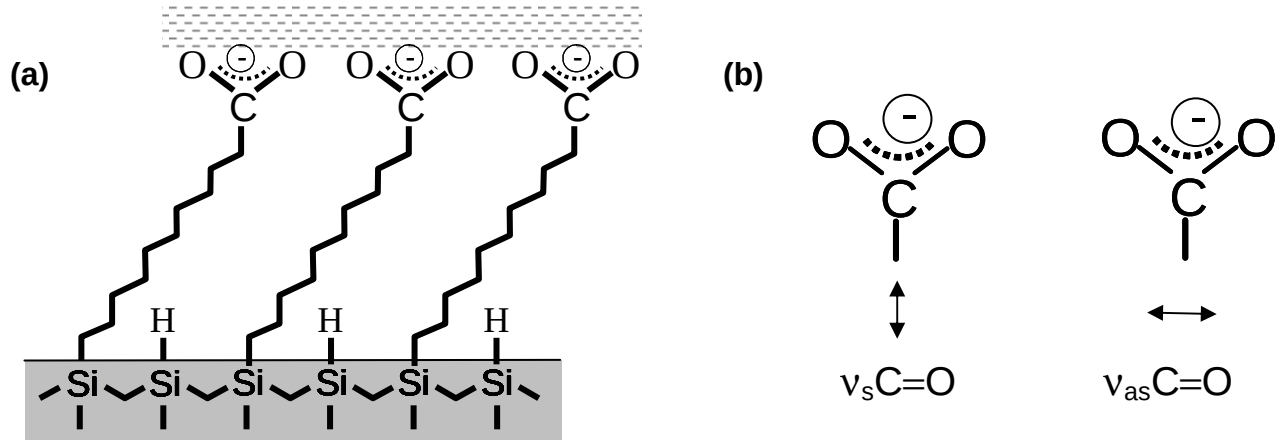


Figure 3.12 : (a) Orientation des groupements COO^- en contact avec l'électrolyte. (b) Modes d'élongation des liaisons CO. Les flèches indiquent les directions des dipôles dynamiques associés.

La solvatation des groupements COO^- en surface au contact des solutions aqueuses apparaît optimisée du point de vue de leur orientation par rapport à la surface. Néanmoins, le confinement en surface des têtes hydrophiles, et particulièrement la présence des groupements CH_3 des chaînes adjacentes, entraîne une solvatation différente pour les COO^- des monocouches greffées par rapport à ceux d'acides gras en solution. Afin d'augmenter cette solvatation, l'idée initiale, présentée par le schéma de la figure 3.13.a, a été d'éloigner les têtes hydrophiles du tapis hydrophobe en diminuant la longueur des chaînes alkyles voisines. La figure 3.9 montre que ce changement est resté sans effets sur l'ionisation des groupes acides. Une différence de longueurs entre les chaînes alkyles et acides de 4 carbones, correspondant approximativement à 4 Å, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le diamètre de la molécule d'eau (2,5 Å), ne permet donc pas une meilleure solvatation des groupements COOH.

Le résultat précédent est difficilement compréhensible dans l'image de chaînes acides réparties de façon homogène dans la couche, image qui a été implicitement adoptée jusqu'ici (y compris dans le modèle développé au paragraphe 4.1). Il montre en effet que l'eau ne pénètre pas entre les longues chaînes acides, ce qui aurait amélioré la solvatation des groupements COOH. Or dans l'image donnée figure 3.13.a, si les couches sont suffisamment diluées, l'eau a la place nécessaire. Une image alternative consiste à supposer que les groupements CH_2 des chaînes acides situés au-dessus des chaînes alkyles se rapprochent de ces dernières en raison de leur caractère lipophile, courbant ainsi les extrémités des chaînes acides. On conçoit alors que les chaînes alkyles continuent à gêner la solvatation des groupements acides. Le schéma de la figure 3.13.b montre une conformation, déjà décrite dans la littérature [71], qui respecte cette proposition en conservant la contrainte d'orthogonalité des groupements ionisables par rapport à la surface (de nouveau, on peut noter l'absence de contribution de la bande $\nu_s COO^-$ en polarisation *s* sur les spectres de la figure 3.9).

Si cette conformation permet d'expliquer l'indépendance du pK_a de surface et du comportement acido-basique de la couche par rapport à la longueur des chaînes alkyles, elle n'apparaît pas totalement satisfaisante à cause de la grande énergie élastique mise nécessairement en jeu afin de respecter l'orthogonalité des groupements acides par rapport à la surface. Par conséquent, l'hypothèse d'une répartition homogène des chaînes acides dans la couche doit être reconsidérée (y compris dans le modèle théorique) pour mieux expliquer les

résultats obtenus avec les monocouches contenant les faibles concentrations de groupements carboxyliques.

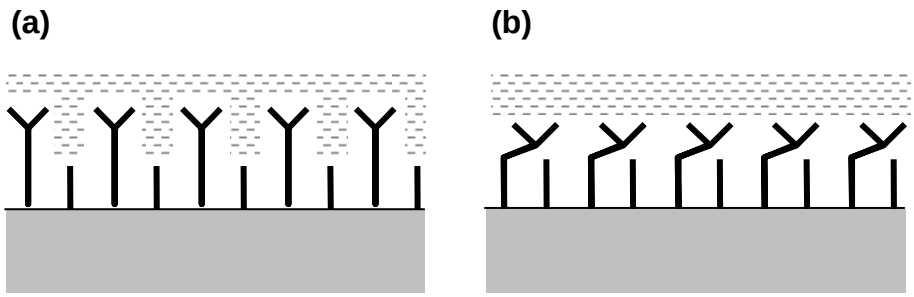


Figure 3.13 : Schémas de monocouches mixtes pour lesquelles les chaînes acides sont réparties de façon homogène dans un tapis de chaînes alkyles plus courtes (a) Conformation *All-trans* (b) Chaînes acides couchées dans leurs parties supérieures.

4-3- Distribution des chaînes dans les monocouches mixtes

Pour étudier l'influence de la distribution des chaînes acides au sein de la monocouche organique, la figure 3.14 présente deux situations limites.

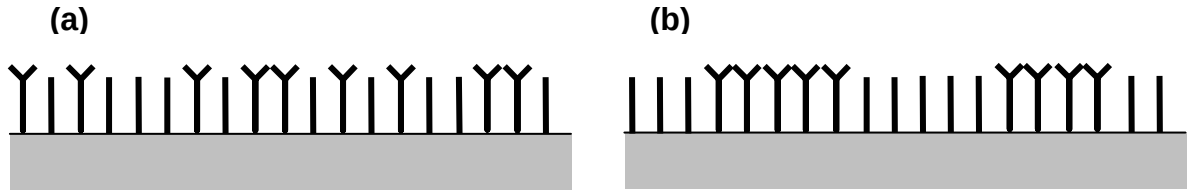


Figure 3.14 : Schémas de répartition des chaînes acides dans les monocouches mixtes. Répartition homogène (a). Ségrégation des chaînes acides (b).

Le schéma de la figure 3.14.a correspond à une distribution homogène des groupements COOH dans la couche, hypothèse utilisée implicitement dans le modèle présenté jusqu'ici et ayant permis l'obtention des courbes de la figure 3.11. Les interactions électrostatiques se trouvent proportionnelles à la concentration en chaînes acides dans la couche, ce qui justifie l'évolution de l'étalement de la transition avec la concentration en acide.
Le schéma de la figure 3.14.b correspond à une ségrégation à l'échelle microscopique des chaînes acides terminées par des groupements COOH au sein de la couche organique.

La présence de domaines dans cette configuration est une explication plausible de l'indépendance du comportement acido-basique des chaînes acides vis-à-vis de la longueur des chaînes alkyles (figure 3.9). L'environnement des têtes COOH dans ce modèle est le même, à l'exception de celles situées aux bords des domaines, quelle que soit la quantité de chaînes acides dans la couche et donc quelle que soit aussi la longueur des chaînes alkyles utilisées pour la dilution.

Selon cette hypothèse, l'étalement des courbes de titration est identique pour toutes les dilutions (figure 3.15). Ces courbes sont simplement proportionnelles (suivant le facteur d'échelle $N_s^{mesuré}/N_s^{100\%}$) à la courbe obtenue par l'équation 3.4 dans le cas d'une surface acide ($N_s^{100\%}$=2,5 10^{14} cm^{-2}). Les courbes théoriques obtenues dans cette hypothèse (figure 3.15) présentent un très bon accord avec les courbes expérimentales de la figure 3.8 pour toutes les monocouches (acides et mixtes). Les lignes pleines tracées sur la figure 3.8 avaient en fait été calculées selon ce modèle en utilisant les N_s mesurés *ex situ* avant la titration.

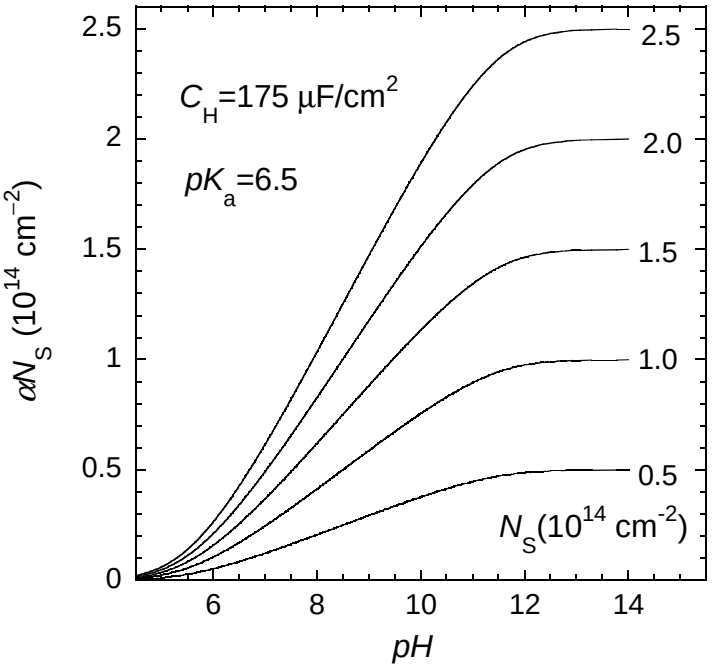


Figure 3.15 : Evolution de la concentration en groupements COO^- en surface en fonction du pH pour différentes valeurs de N_s, calculée d'après l'équation (3.4) relative au modèle présenté dans l'hypothèse de groupements ionisables ségrégés dans la monocouche (figure 3.14.b).

L'apparente ségrégation des groupements COOH au sein de la couche organique greffée par hydrosilylation photochimique d'un mélange acide undécylénique/ décène amène à discuter la

question fondamentale du mécanisme de formation de ces monocouches. Dans le cas abondamment étudié des monocouches auto-assemblées de thiols sur or, les interactions entre les chaînes greffées et leur mobilité en surface paraissent jouer un rôle majeur [94, 95]. Dans l'étude présentée ici, la solidité de la liaison Si-C et les conditions opératoires du greffage (température ≈50°C pour la réaction photochimique) excluent la possibilité d'un réarrangement en surface à la suite du greffage moléculaire. Ce réarrangement nécessiterait une rupture des liaisons silicium-carbone alors créées. Il est donc raisonnable de penser que la ségrégation de surface est consécutive à une séparation de phase à l'échelle moléculaire dans la solution de greffage. Les liaisons H entre les têtes COOH peuvent être responsables de cette séparation de phase au sein de la solution organique.

Une image possible serait celle d'une micelle d'acide undécylénique contenant les têtes protiques en son cœur et les queues organiques en périphérie au contact de la solution de décène. Cette proposition peut également expliquer les observations faites lors de l'étude précise du greffage en une étape de couches mixtes [53]. L'arrivée de telles micelles au voisinage des surfaces Si-H lors du greffage peut en effet être à la base de la différence entre la concentration d'acide dans la solution de greffage et au sein de la monocouche greffée. La présence de la couche double observée avant rinçage (figure 2.2) apparaît également favorisée par ce mécanisme.

La validation de cette proposition nécessiterait la comparaison entre les observations faites sur les couches mixtes préparées en une étape et décrites précédemment et les observations faites sur les mêmes couches mais préparées par une procédure s'affranchissant de la séparation de phase au sein de la solution organique de greffage. Il est en effet possible de préparer les couches acides en deux étapes, en greffant d'abord un acide protégé (ester), puis en hydrolysant cet ester pour obtenir des acides en surface [96]. La première étape de greffage est une réaction d'hydrosilylation dans un mélange ester/alcène. L'absence de molécules protiques rend ce mélange plus homogène que le mélange acide/alcène. La plus grande similarité dans les réactivités respectives d'un alcène et d'un ester par rapport à celles d'un acide et d'un alcène se retrouve dans la composition de la monocouche : la concentration en ester dans la couche, et donc en acide une fois les fonctions ester hydrolysées lors de la seconde étape, est cette fois la même que celle en solution [52].

Si l'on admet que la ségrégation en surface dans la couche greffée (figure 3.14.b) est due aux liaisons H entre les molécules précurseurs, l'absence de telles liaisons dans la solution de

greffage d'ester dans l'alcène doit induire une répartition plus homogène des groupements C=O dans la couche une fois greffée (figure 3.14.a).
L'étude de la titration de ces couches de la même manière que nous l'avons fait précédemment pour les couches préparées en une étape permettrait de statuer sur la répartition des chaînes acides au sein des couches obtenues par cette voie.
Plus simplement, une analyse approfondie des spectres *ex situ* des surfaces mixtes acide/ décène préparées suivant chacune des deux voies présentées fournit une indication spectroscopique de l'interprétation présentée. En effet, l'intensité du dipôle associé à la vibration νC=O d'un acide carboxylique rend appréciables les interactions dipolaires entre vibrateurs voisins. La fréquence de vibration d'un vibrateur νC=O va dépendre de la densité locale de vibrateurs de même nature, c'est-à-dire dans le cas présent, de la densité locale de groupements COOH.
L'influence des interactions dipolaires entre molécules voisines a été longuement étudiée dans le cas de monocouches de CO [97] adsorbées en ultravide [98, 99] ou déposées électrochimiquement sur des surfaces métalliques [100].
Dans notre cas et dans l'hypothèse d'une ségrégation des chaînes acides dans la couche (figure 3.14.b), la densité locale des chaînes acides demeure inchangée lorsque le taux de chaînes acides varie au sein de la couche : la position de la bande νCO reste alors insensible au pourcentage d'acide dans la couche mixte. A l'inverse, dans l'hypothèse d'une répartition homogène des chaînes acides dans la couche (figure 3.14.a), une diminution de la concentration en chaînes acides dans la couche diminue la densité locale des chaînes acides : compte tenu de l'orientation peu inclinée des vibrateurs par rapport au plan de la surface, on s'attend à un déplacement de la bande νC=O vers les hautes fréquences.

La figure 3.16 présente les spectres obtenus dans la zone 1690-1760 cm^{-1} ainsi que l'ajustement de la bande νC=O pour des surfaces mixtes préparées en une (figure 3.16.a) ou deux étapes (figure 3.16.b) pour différentes concentrations d'acide (respectivement d'ester) dans la solution de greffage.

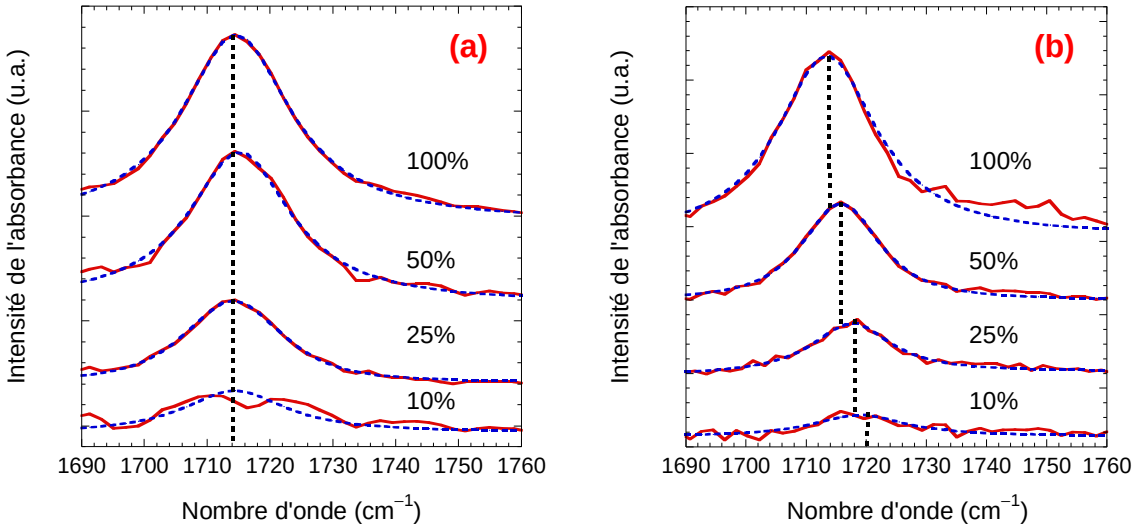


Figure 3.16 : Spectres infrarouges (traits pleins rouges) dans la zone 1690-1760 cm^{-1} ainsi que les ajustements (traits pointillés bleus) des bandes νC=O pour différentes surfaces mixtes (le pourcentage correspond au pourcentage d'ester, ou d'acide respectivement, en solution) obtenues par voie acide en 1 étape (a) ou par voie ester (b).

De manière évidente, la vibration νC=O des chaînes acides (figure 3.16.a) ne dépend pas de la concentration d'acide en surface pour une préparation en une étape (dans un mélange acide undécylénique/décène), ce qui valide l'image d'une couche inhomogène où les acides sont regroupés en îlots (figure 3.14.b).

De façon remarquable, les couches acides préparées en deux étapes via un ester présentent une vibration νC=O dont la fréquence augmente quand la concentration en acide au sein de la couche diminue (figure 3.16.b). Cette dépendance est en accord avec l'image d'une répartition homogène des chaînes acides au sein de la couche (figure 3.14.a).

5- Conclusion

L'étude quantitative *in situ* de la titration de groupements COOH en surface présentée dans ce chapitre a permis de montrer les différences considérables entre les caractéristiques acido-basiques des groupes carboxyliques en milieu homogène et en surface (en 2 ou 3 dimensions). Dans les deux situations, le processus peut être décrit par un seul pK_a mais la solvatation restreinte des groupements en surface est responsable d'un décalage de sa valeur d'une à deux unités de pH en deux dimensions. De plus, les interactions électrostatiques entre les groupements ionisés, exacerbées en surface, sont responsables d'un étalement des courbes de titration sur un domaine de plus de 6 unités de pH. L'aspect quantitatif de l'étude effectuée a également permis de montrer que l'ionisation complète des monocouches greffées n'était pas possible dans le domaine de pH où l'intégrité de l'interface silicium- couche organique est maintenue. Les résultats infrarouges ont également complété les informations obtenues par les mesures de photoluminescence et de photopotentiel (*cf.* chapitre précédent) concernant la stabilité des couches à différents pH.

La compréhension des interactions électrostatiques mises en œuvre en surface revêt une importance primordiale pour de nombreuses réactions de chimie de surface. Les surfaces acides ou mixtes sont généralement utilisées dans les procédures d'immobilisation de molécules chimiques ou biologiques sur support solide. Le travail effectué ici montre que dans les conditions douces requises lors des réactions biochimiques notamment (milieux neutres ou légèrement alcalins) [2, 101, 102], la déprotonation des couches n'est que partielle mais réversible, et l'intégrité de la monocouche est maintenue. De plus, l'immobilisation de biomolécules en surface implique plus souvent l'utilisation de fonctions de type amine, également partiellement ionisées dans ces conditions opératoires. A l'image de la titration acido-basique, les interactions électrostatiques entre ces espèces influencent fortement la cinétique de la réaction d'immobilisation [68], soulignant l'importance générique du phénomène étudié dans ce chapitre.

D'un point de vue plus fondamental, l'affinement du modèle utilisé a mis en évidence la ségrégation des chaînes acides au sein des couches mixtes par la procédure de greffage acide en une étape. Une répartition plus homogène des groupements est apparue possible par l'utilisation de la voie ester en deux étapes [52, 96]. Toutefois, cette voie présente une moins grande immunité vis-à-vis de l'oxydation de la surface, à la fois lors de la première étape où il

n’y a pas de molécules acides pour capturer les molécules oxydantes de la solution de greffage (*cf.* chapitre 2, paragraphe 3-4-1-2), et lors de la seconde étape de déprotection qui, en plus d’être coûteuse en temps, peut être pénalisante pour l’interface étudiée. Le chapitre suivant va en conséquence proposer une méthode alternative de préparation de monocouches contenant des groupements COOH répartis de façon homogène au sein de celles-ci.

Chapitre 4: Traitement plasma doux

Les monocouches terminées par des groupements COOH apparaissent d'intérêt primordial en tant qu'état initial sur lequel différentes espèces, biologiques ou chimiques, peuvent être accrochées. Il existe des exemples de greffage direct en une étape de monocouches denses et ordonnées terminées par des groupements COOH [53] dont les propriétés acido-basiques ont été étudiées précédemment. Néanmoins, l'obtention d'une monocouche de la plus grande qualité possible n'est pas forcément compatible avec la présence de groupements fonctionnels sur l'alcène servant de réactif de greffage. L'accrochage direct de molécules fonctionnalisées présente en effet quelques limitations.

- Certaines des méthodes utilisées usuellement ne permettent pas le greffage covalent de chaînes courtes fonctionnalisées en surface du silicium. L'accrochage de molécules fonctionnalisées est par exemple très limité dans l'utilisation d'un procédé mettant en jeu un organomagnésien (présenté au chapitre 2).
- Dans un greffage par hydrosilylation, les groupements nucléophiles des précurseurs fonctionnalisés peuvent réagir directement sur le silicium ou sur la première monocouche greffée. Par exemple, la réactivité supérieure d'une fonction aldéhyde vis-à-vis des liaisons Si-H par rapport à la double liaison entraîne la formation de liaisons Si-O-C lors du greffage.
- Les monocouches présentent toujours une compacité inférieure aux monocouches de chaînes alkyles terminées par des groupements CH_3 pour des raisons stériques, la taille des groupements fonctionnalisés, COOH dans notre cas, étant supérieure.
- L'espacement des groupements acides apparaît de plus difficile à contrôler dans la mesure où la répartition de ces groupements est apparue inhomogène dans les couches mixtes préparées en une étape (*cf.* chapitre 3).

Une autre voie de préparation de surfaces terminées par des groupements COOH consiste à protéger la fonction acide carboxylique. Si cette option permet de s'affranchir de l'éventuelle réactivité des acides vis-à-vis des liaisons Si-H ainsi que de la ségrégation des groupements fonctionnels en surface (absence de liaisons H au sein de la solution de greffage sans doute responsables de la ségrégation en surface, *cf.* chapitre précédent), elle entraîne en contrepartie la perte de l'avantage apporté par la présence de groupements COOH capables de capter les traces d'espèces oxydantes pour l'interface au sein de la solution de greffage. De plus, elle ne

résout pas le problème d'une compacité inférieure à celle de surfaces alkyles. Enfin, cette voie présente l'inconvénient de l'ajout d'une étape supplémentaire de déprotection qui, en plus d'être coûteuse en temps, peut être pénalisante pour l'interface étudiée [103].

En conséquence, afin de conserver pour des chaînes fonctionnalisées la compacité atteinte avec les chaînes alkyles, une idée est d'oxyder les monocouches alkyles déjà greffées. L'utilisation des méthodes présentées au chapitre 2 permet de plus de préparer des chaînes contenant le nombre de carbones souhaité. L'objectif supplémentaire poursuivi par l'utilisation d'une fonctionnalisation ultérieure est de préparer, en maîtrisant les paramètres de la fonctionnalisation, des couches présentant différents états d'oxydation et au sein desquelles les groupements oxydés sont uniformément répartis.

Ce chapitre présentera dans un premier temps des exemples de fonctionnalisation tirés de la littérature et ayant motivé le choix d'une fonctionnalisation des couches alkyles par traitement dans un plasma doux oxydant dans la zone de post-décharge. Une seconde partie décrira le mode opératoire original ayant permis de suivre *in situ* l'évolution des couches greffées par spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge ainsi que par d'autres méthodes *ex situ* de caractérisation seront ensuite présentés. La morphologie de nos surfaces a été contrôlée au cours des différentes étapes par microscopie à force atomique. L'utilisation de la spectroscopie XPS intervient comme un soutien à la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements oxydés créés ainsi que pour s'assurer de la conservation de l'intégrité des liaisons Si-C. Une dernière partie proposera un modèle de fonctionnalisation des couches déduit des résultats spectroscopiques et de la connaissance plus précise obtenue par simulation numérique de la composition du plasma utilisé.

1- Etude bibliographique

Différentes méthodes de fonctionnalisation peuvent être imaginées et mises en œuvre pour oxyder des chaînes alkyles, connues en chimie organique pour être peu réactives et ainsi difficilement oxydables. La difficulté supplémentaire des travaux menés ici réside dans le double objectif de modifier les chaînes alkyles sans oxyder le silicium situé en dessous. La problématique est de « toucher » aux liaisons C-H et éventuellement C-C pour créer des liaisons C-O ou C=O en gardant intactes les liaisons Si-C garantes de la qualité de nos systèmes. Parmi les différentes voies envisageables (chimiques ou physiques) pour l'oxydation des chaînes carbonées, il convient ainsi de choisir la plus « douce » pour l'interface silicium-couches alkyles.

En chimie organique, le premier réflexe serait de se tourner vers l'utilisation d'oxydants très forts comme les dihalogènes, le permanganate de potassium ou le dichromate de potassium, requis dans l'oxydation d'alcanes en phase liquide. Les oxydations réalisées dans ces cas-là sont malheureusement difficilement contrôlables et donc interdites dans notre cas. Ces forts oxydants risqueraient de détruire la couche organique greffée (on peut par exemple rappeler qu'historiquement le mélange sulfochromique, contenant du dichromate de potassium acidifié, était utilisé dans l'étape initiale d'oxydation du silicium).
Des fonctionnalisations en phase gazeuse sont envisageables utilisant des gaz oxydants tels l'ozone, comme l'ont montré Uosaki *et al.* sur des monocouches greffées sur silicium [104]. Les méthodes physiques peuvent apparaître plus douces, moins agressives pour le substrat. Ainsi, si un traitement à l'aide d'un rayonnement UV approprié, éventuellement combiné avec la présence d'ozone, peut apparaître judicieux pour le traitement des polymères [105], il demeure dangereux vis-à-vis d'une oxydation du silicium [104] à cause de la sensibilité des liaisons Si-H (il en reste) au rayonnement (le greffage photochimique en est une preuve). De plus, l'atmosphère devra être oxydante pour apporter des atomes d'oxygène à la chaîne, ce qui en présence d'un rayonnement peut constituer des conditions favorables à la formation de silice.
La voie alternative proposée utilise un plasma oxydant très doux, une méthode de fonctionnalisation déjà connue pour le traitement de différents systèmes. Ainsi, différents types de nanoparticules ont été fonctionnalisées ; il est ici judicieux de citer les nanoparticules les plus proches du point de vue des liaisons chimiques mises en jeu dans nos systèmes : les

nanoparticules de diamant, dont par exemple le traitement par un plasma CH_4:O_2 permet d'augmenter la mouillabilité par création de groupements C=O [106]. La fonctionnalisation de nanofibres [107] ou de nanotubes [108] de carbone a également pu être réalisée dans un plasma oxydant.

De nombreux travaux ont également été menés sur des systèmes encore plus proches de nos chaînes alkyles greffées, à savoir des chaînes polymères déposées sur des surfaces [109]. Parmi les polymères les plus simples présentant des liaisons C-H, le polyéthylène $(–CH_2–CH_2–)_n$ [110-114], le polypropylène $(–CH_2–CH(CH_3)–)_n$ [115-117] ou le polystyrène $(–CH_2–CH(C_6H_5)–)_n$ [113, 117] ont été particulièrement étudiés. Ces traitements étaient traditionnellement réalisés dans l'objectif de varier la mouillabilité et donc la capacité d'adhésion des polymères déposés en surface [112, 118, 119].

Dans le procédé de fonctionnalisation de ces chaînes alkyles, des plasmas de différents gaz (Ar, He, H_2, H_2O, O_2, N_2, NH_3) ont été utilisés et ont permis une grande diversité dans la nature des groupements fonctionnels créés en surface de la couche au cours de la fonctionnalisation. Afin d'étudier de manière plus précise et contrôlée l'évolution chimique des couches déposées par les techniques spectroscopiques (infrarouge, XPS essentiellement), des travaux ont été effectués sur les systèmes modèles de polymères, les monocouches en surface. Ces études ont donc porté sur des monocouches auto –assemblées (SAM) préparées par adsorption de thiols sur or [120, 121], silanisation sur substrats de silicium oxydés [122-124] et greffage direct sur silicium hydrogéné [125] (dont la préparation a été présentée au chapitre 2). Dans ces différents travaux de la littérature, seule la formation de nouvelles espèces au cours de la fonctionnalisation de la couche par traitement plasma est étudiée. Dans notre cas, la qualité de l'interface silicium-couche organique et donc l'intégrité de la liaison d'accrochage Si-C et des liaisons voisines Si-H ont également été considérées.

Dans l'objectif fixé dans le cadre de cette thèse, qui était de trouver une méthode alternative au greffage direct de surfaces dites acides, la nécessité d'incorporer des atomes d'oxygène dans la couche a naturellement amené à étudier un plasma d'oxygène O_2.

2- Caractérisations Expérimentales de la modification des couches greffées

Pour caractériser et suivre l'évolution des surfaces alkyles étudiées, des techniques *ex situ* et *in situ* ont été utilisées. La morphologie de nos surfaces a été contrôlée au cours des différentes étapes par microscopie à force atomique. La nature des groupements créés par la fonctionnalisation a été étudiée par les spectroscopies infrarouge et XPS. L'évolution de la mouillabilité de la surface a été suivie par des mesures d'angles de contact.
Les limitations inhérentes à la plupart de ces méthodes résident en une pollution irréversible de l'une des faces de l'échantillon. Pour les analyses AFM, XPS ou d'angle de contact, l'échantillon doit en effet être posé sur l'une de ses faces et se trouve donc pollué par le support. Cette dégradation empêche la réutilisation de l'échantillon pour la spectroscopie infrarouge en mode ATR. Ces caractérisations *ex situ* devront donc être utilisées après des temps de fonctionnalisation décidés au préalable.

L'originalité principale de ce travail réside au contraire dans la possibilité de suivre *in situ* par spectroscopie infrarouge en mode ATR la fonctionnalisation de chaînes alkyles greffées sur silicium. Une telle approche présente plusieurs intérêts pour l'étude qui nous concerne.
Une des limitations de l'utilisation de la spectroscopie infrarouge en mode ATR est la contrainte d'un repositionnement exact de l'échantillon entre deux enregistrements de spectres afin de s'affranchir du signal indésirable du silicium massif et d'une éventuelle dérive de la ligne de base. De plus, le temps de purge de l'enceinte infrarouge doit être identique afin d'éliminer la contribution de l'eau atmosphérique, perturbant notamment le spectre au niveau de la zone des liaisons $\nu C{=}O$ qui nous intéressent spécifiquement dans cette étude.
Le suivi *in situ* permet d'enregistrer l'ensemble des spectres sans ouverture de l'enceinte (pas de problème de purge) et sans déplacement de l'échantillon (ligne de base parfaite, pas de contribution du silicium massif). Cette mesure *in situ* permet de plus de suivre l'ensemble de l'évolution de la couche greffée lors de la fonctionnalisation dans un plasma doux. Enfin, comme l'ensemble des mesures *in situ*, cette approche autorise un suivi cinétique de l'apparition et de la disparition des différentes bandes étudiées.

Pour cela, un dispositif spécial a été construit au laboratoire avec l'aide des verriers de l'Ecole Polytechnique. Différentes cellules spécifiques ont été successivement construites avant d'obtenir et de mettre au point une cellule remplissant l'ensemble des propriétés contenues dans le cahier des charges. Cette cellule permet de suivre *in situ* les modifications du système silicium-couche organique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR en s'assurant de l'absence d'une quelconque pollution extérieure. Cette partie décrira uniquement la cellule finale utilisée pour obtenir l'ensemble des résultats présentés par la suite.

La photo de la cellule utilisée ainsi que les schémas de celle-ci sont représentés sur la figure 4.1. Le gaz utilisé (l'oxygène dans l'étude présentée ici) arrive par le haut de la verrerie, le bas de celle-ci est relié à une pompe à vide primaire (via un piège à azote liquide). La cellule est composée de deux parties en verre. Une bague en plastique sert à accoupler les deux parties, un joint en silicone assurant l'étanchéité du dispositif.
La partie haute de la cellule porte les électrodes en inox et constitue donc la partie où est formé le plasma.
L'échantillon est installé dans la partie basse comportant une chambre spécialement usinée, de forme aplatie (épaisseur 3 mm, largeur 18 mm). Il est maintenu dans cette position par une cale métallique. L'intérêt d'avoir l'échantillon entièrement dans la cellule plasma est double. Le fait que les 2 faces du prisme dans leur intégralité subissent le traitement plasma permet de profiter du nombre maximum de réflexions qu'autorise la géométrie ATR. De plus, cette géométrie permet de s'affranchir d'éventuels joints qui maintiendraient l'échantillon tout en conservant l'étanchéité mais qui risqueraient de polluer la surface (en effet les joints étant organiques, ils peuvent être également « fonctionnalisés » par le plasma et des C=O non issus de l'oxydation des chaînes greffées peuvent se déposer à la surface et rendre inexploitables les résultats). Le faisceau infrarouge qui vient parcourir le prisme en silicium entre et sort via des fenêtres en fluorure de baryum BaF_2 transparentes au rayonnement infrarouge pour des nombres d'onde supérieurs à 800 cm^{-1}, ce qui permet de suivre la formation éventuelle d'oxydes à la surface du silicium (bandes situées entre 900 et 1200 cm^{-1}).
Une fois le montage réalisé, le vide est obtenu dans la cellule en verre à l'aide de la pompe primaire. La mesure de la pression dans la cellule permet de vérifier l'étanchéité du système et de garantir la pureté du gaz qui circulera ensuite. Une fois la pression suffisamment basse (typiquement autour de 10 mTorr), la vanne d'arrivée du gaz est ouverte : l'enceinte est alors purgée sous un flux d'oxygène. La pression dans l'enceinte est ensuite fixée à 0,5 Torr en

réglant la vanne d'admission de l'oxygène. Le débit de gaz est alors d'environ 1 cm^3 par minute (ramené à la pression atmosphérique).

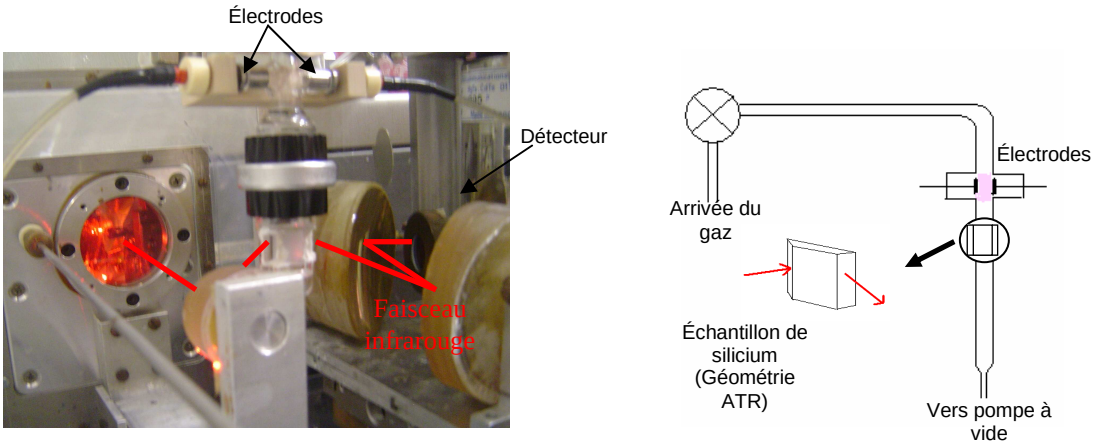


Figure 4.1 : Photos et schémas de la cellule utilisée.

Une fois tous les paramètres stabilisés, on applique une haute tension continue entre les deux électrodes d'inox (diamètre 6 mm, écart 16 mm) afin de déclencher le plasma. L'éloignement entre la zone interélectrodes où le plasma est lumineux et l'échantillon est d'environ 60 mm. La possibilité de modifier la grande résistance en série (de 3 à 44 MΩ) et la valeur de la tension appliquée permettent un contrôle de courant entre 5 et 500 µA.

La courbe de la figure 4.2 donne la puissance du plasma d'oxygène en fonction de l'intensité appliquée pour le dispositif utilisé. Cette courbe est correctement ajustée par une fonction polynomiale de degré 2.

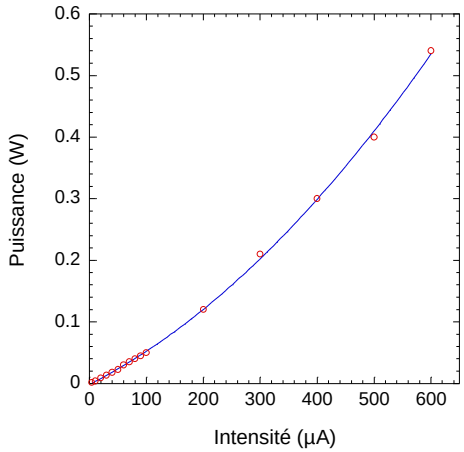


Figure 4.2 : Puissance du plasma d'oxygène en fonction de l'intensité appliquée entre les deux électrodes.

Dans les différentes mesures effectuées pour suivre la modification des surfaces alkyles, le premier spectre réalisé correspond au spectre de la surface fraîchement greffée SiC_nH_{2n+1} et installée dans la cellule plasma. Celui-ci sert de référence à tous les autres spectres. Le spectre de référence ne peut être celui du silicium hydrogéné car, pour les raisons évoquées précédemment, il est préférable de garder rigoureusement le même positionnement entre le spectre de référence et ceux obtenus aux différents temps de modification.

La variation d'absorbance ΔA entre la surface à l'instant t et la surface avant allumage du plasma est définie par :

$$\Delta A = 1/N \ln(I_0/I)$$

où N est le nombre de réflexions internes dans l'échantillon de silicium (25 environ dans le cas de la cellule utilisée), I_0 correspond au spectre de la surface fraîchement greffée et I à celui de la même surface modifiée au bout d'un temps t de traitement. Les pics négatifs sont donc associés à des groupements qui disparaissent avec l'application du plasma, les pics positifs à des groupements qui apparaissent.
L'enregistrement des spectres étant automatisé et réalisé de façon successive, il n'est pas possible d'étudier à la fois les 2 polarisations *s* et *p* du signal infrarouge. La polarisation *p* est généralement choisie (notamment à cause de la présence de tous les pics d'absorption de la silice).

Les premières études ont été menées sur des surfaces $SiC_{10}H_{21}$. Celles-ci sont préparées thermiquement par hydrosilylation d'une surface Si-H plane dans le décène (*cf.* chapitres 1 et 2). L'avantage de l'utilisation d'une telle surface plane à l'échelle atomique est de pouvoir suivre sa qualité morphologique par microscopie AFM et notamment l'éventuel effet du traitement plasma sur l'organisation en marches et terrasses des surfaces initiales. Les surfaces préparées thermiquement sont celles permettant le meilleur contrôle (chapitre 2) et ont présenté à ce titre le meilleur modèle pour comprendre l'effet du plasma oxydant.

3- Résultats

Dans cette partie seront présentés les principaux résultats concernant la fonctionnalisation des couches alkyles greffées sur silicium par traitement dans un plasma doux d'oxygène. La fonctionnalisation est suivie *in situ* par spectroscopie infrarouge en mode ATR, comme évoqué précédemment. L'influence du temps d'application du plasma sera donc naturellement examinée et permettra de suivre la cinétique de fonctionnalisation. Il convient ici de souligner que si l'évolution des différents signaux observés est qualitativement reproductible, il apparaît très délicat de contrôler la reproductibilité de la vitesse de fonctionnalisation en raison du manque de stabilité et des fluctuations des plasmas les plus doux. Le flux d'espèces actives créées par le plasma atteignant effectivement la surface greffée est difficilement contrôlable. L'obtention d'une échelle de temps reproductible à mieux qu'un facteur 2 près pour l'ensemble des expériences réalisées n'a pas été effective. Deux régimes de traitement correspondant à deux puissances de fonctionnement du plasma seront étudiés.

Les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge seront corrélés à des analyses *ex situ*. L'effet du traitement plasma sur la morphologie de la surface sera contrôlé par microscopie à force atomique. La détermination de la nature des groupements chimiques créés par oxydation des chaînes alkyles à différents temps caractéristiques, suggérée par les résultats de spectroscopie infrarouge, sera précisée par spectroscopie XPS. Enfin des premiers tests de mesures d'angle de contact seront présentés.

3-1- Spectroscopie infrarouge *in situ*

La figure 4.3 montre l'évolution générale du spectre d'absorption infrarouge des chaînes $C_{10}H_{21}$ greffées en surface du silicium pour un traitement plasma de 10 µA (5 mW) à quelques instants caractéristiques de l'évolution du système silicium-couche moléculaire. Différentes zones caractéristiques de la fenêtre spectrale explorée permettent de donner des indications sur la fonctionnalisation progressive des chaînes greffées obtenue avec ce plasma d'oxygène de très faible puissance.

- La formation de traces d'oxydes de silicium en surface au cours de l'application du plasma est caractérisée par l'augmentation continue des bandes situées entre 900 et 1200 cm^{-1}.
- La disparition progressive des groupements CH_2 et CH_3 initialement présents sur les chaînes alkyles est indiquée par l'augmentation des bandes négatives entre 2700 et 3000 cm^{-1} correspondant aux modes de vibration d'élongation νC-H et de celui entre 1460 et 1480 cm^{-1} correspondant au mode de vibration de déformation δCH_2.
- Le pic situé entre 1700 et 1800 cm^{-1} est associé au mode de vibration d'élongation des liaisons C=O. Son augmentation au cours du traitement plasma met en évidence la quantité croissante de fonctions carbonyles présentes dans les couches greffées. Cette bande large caractéristique est liée dans son évolution à deux autres pics situés vers 1280 cm^{-1} et 1415 cm^{-1}, associés aux vibrations du groupement fonctionnel C-OH des acides carboxyliques.

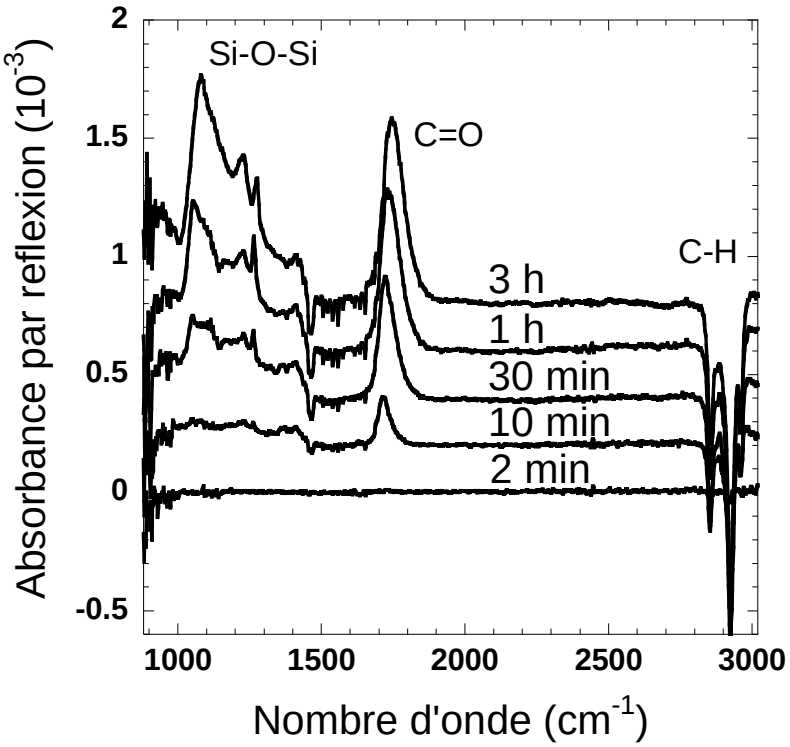


Figure 4.3 : Spectres infrarouges en polarisation *p* de la modification de systèmes Si-$C_{10}H_{21}$ dans un plasma doux d'oxygène de 10 µA. Spectre de référence (surface Si-$C_{10}H_{21}$) enregistré avant allumage du plasma.

La figure 4.4 présente l'évolution du système précédent (ayant préalablement passé trois heures dans le plasma doux de 10 µA) après avoir augmenté la puissance du plasma d'oxygène en portant le courant à 500 µA (400 mW).

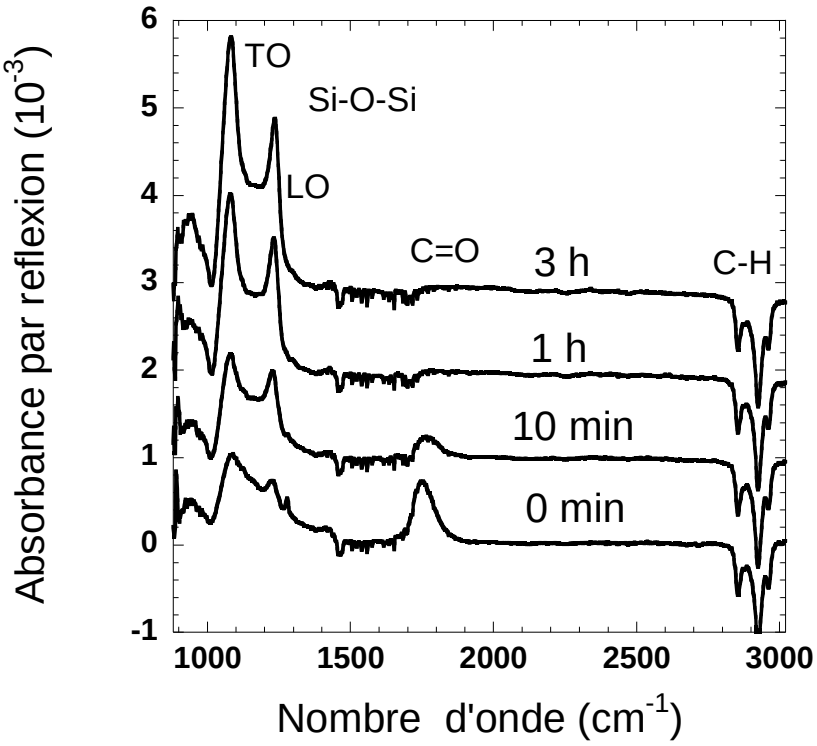


Figure 4.4 : Spectres infrarouges en polarisation *p* de la modification de systèmes Si-$C_{10}H_{21}$ dans un plasma doux d'oxygène de 500 µA. Spectre de référence (surface Si-$C_{10}H_{21}$) enregistré avant allumage du plasma.

Les mêmes signaux caractéristiques sont présents.

- Les bandes associées aux vibrateurs de la silice connaissent une augmentation importante, il est également possible de noter une structuration plus marquée du massif.
- Les signaux associés aux vibrations des liaisons C-H sont assez similaires (bandes négatives) et sont le signe de la disparition de la couche alkyle initiale.
- La diminution de la bande associée aux liaisons C=O signifie que les groupements carbonyles créés sur les chaînes greffées lors de la fonctionnalisation par le plasma oxygène de 10 µA sont détruits par le plasma de 500 µA.

Le caractère *in situ* de l'étude infrarouge menée permet de suivre précisément et plus en détail l'évolution de ces différentes bandes.

3-1-1- Zone des bandes d'oxyde de silicium

Les figures 4.5.a et 4.5.b présentent l'évolution de l'absorption du signal infrarouge dans la zone 900-1300 cm^{-1} en polarisation *p* pour les deux puissances.

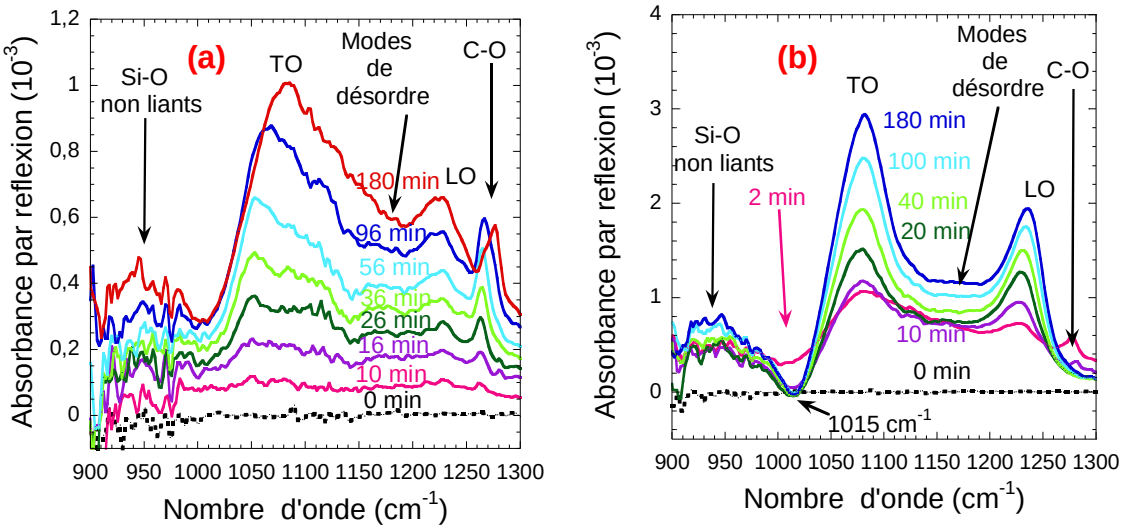


Figure 4.5 : Spectres infrarouges en polarisation *p* dans la zone 900-1300 cm^{-1} de la modification de systèmes Si-$C_{10}H_{21}$ dans un plasma doux d'oxygène de 10 µA (a) et de 500 µA (b). Spectre de référence (surface Si-$C_{10}H_{21}$) enregistré avant allumage du plasma.

En s'appuyant sur le travail de Chazalviel *et al.* [126, 127], il est possible d'attribuer les différentes bandes observées pour l'oxyde de silicium.

- Les 2 pics principaux, vers 1070 et 1230 cm^{-1}, sont associés aux vibrateurs Si-O-Si. En effet, dans le cas d'une couche mince, cette vibration est responsable de deux modes, l'un transverse, noté TO et l'autre longitudinal, noté LO (figure 4.6). Ce dernier, présent à plus haute énergie, n'est visible qu'en polarisation p. La séparation entre les deux pics augmente avec la densité de l'oxyde formé [128, 129].
- Le signal autour de 940 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O (oxygène non pontant).
- L'épaulement à 1150 cm^{-1} est communément attribué à des modes de désordre de la silice formée.

Le décalage du mode LO vers les grandes énergies et l'évolution de l'aire des différentes bandes de l'oxyde montrent une augmentation continue de la quantité de silice formée en surface au cours de l'application du plasma.

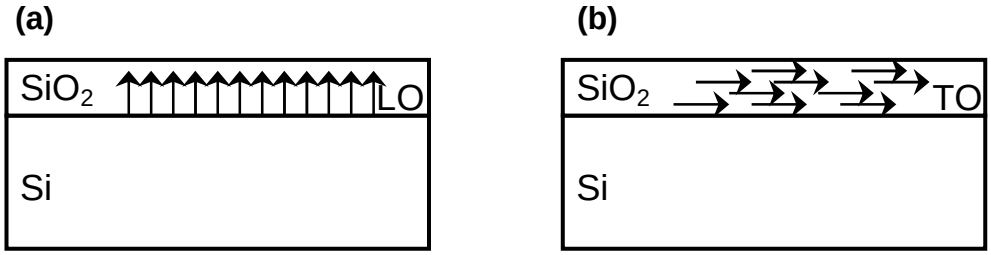


Figure 4.6 : Modes LO (a) et TO (b) de la vibration d'élongation de Si-O-Si

L'ajustement de cette zone du spectre en polarisation *p* est donc réalisé à l'aide des quatre bandes principales présentées précédemment auxquelles sont rajoutées deux autres contributions.

- Pour le traitement plasma de 10 µA (figure 4.5.a), il faut considérer le pic C-OH vers 1280 cm^{-1} associé aux acides carboxyliques. Ce pic est également présent (avec un léger décalage) dans les premiers instants du traitement à 500 µA.
- Pour le traitement plasma à 500 µA (figure 4.5.b), un ajustement correct nécessite l'ajout d'un pic négatif à 1015 cm^{-1}. Les vibrations associées aux liaisons C-C initialement présentes sur la surface et détruites par le plasma de 500 µA sont situées dans cette fenêtre spectrale. Celles-ci n'ont cependant jamais été caractérisées dans le cas de monocouches alkyles greffées sur des substrats de silicium, cristallins ou poreux [38]. Une autre attribution possible est la disparition par l'application du plasma de 500 µA de traces de silice initialement présentes sur la surface greffée de référence. La silice formée par l'application du plasma peut être de nature un peu différente de celle initialement présente qui « disparaît » donc avec le traitement.

La figure 4.7 présente l'évolution du pic LO, mode longitudinal de la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si. Le choix de ce pic pour l'étude cinétique de la formation d'oxyde de silicium à l'interface silicium-chaînes organiques a été motivé par le fait qu'il est apparu comme le mieux ajusté car le moins perturbé par les pics voisins.

L'évolution montre clairement 2 régimes distincts. Sous le traitement plasma de 10 µA, la quantité de silice formée augmente dans un premier temps avant d'atteindre un plateau à partir d'une centaine de minutes. L'application du plasma de 500 µA fait augmenter fortement

l'absorbance des différents pics associés à l'oxyde de silicium. Afin de quantifier l'épaisseur formée à partir des aires, différentes analyses ont été proposées. La méthode utilisée ici s'appuie sur le travail de Fonseca *et al.* [127] . L'épaisseur *d* est simplement donnée par :

$$d = \frac{C}{N} \ln \frac{I_0}{I}$$

avec *N* le nombre de réflexions en mode ATR (ici *N*=25), $\ln(I_0/I)$ la hauteur du pic d'absorbance du mode transverse TO de la vibration Si-O-Si en polarisation *s* (mesurée lors d'une fonctionnalisation étudiée dans cette polarisation) et *C* une constante égale à 1500 Å. Les valeurs obtenues pour l'épaisseur de silice formée « équivalente » sont données pour l'état stationnaire de chaque puissance de plasma. La valeur de 4 Å trouvée à la fin du traitement de 500 µA correspond bien à la formation d'une bicouche SiO_2 sur la surface de silicium après destruction de la couche passivante. La valeur de 0,8 Å ne correspond pas à une valeur réelle d'épaisseur de silice mais à un taux de couverture de la silice sur la surface de 20% (en considérant les îlots formés de l'épaisseur d'une bicouche ≈ 4 Å).

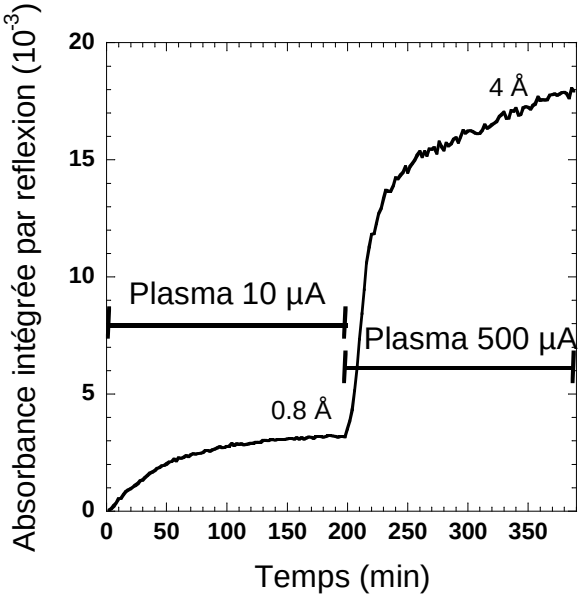


Figure 4.7 : Cinétique d'évolution du mode LO de la vibration Si-O-Si. L'épaisseur de la silice formée est donnée pour l'état stationnaire de chaque puissance de plasma.

3-1-2- Zone des vibrations νC=O

La figure 4.8.a présente la zone du spectre infrarouge associée aux vibrations des liaisons carbonyles C=O. Afin de corréler l'oxydation de l'interface à la disparition de la couche greffée, le suivi de l'absorbance du pic entre 1700 et 1800 cm^{-1} associé aux vibrations de la liaison C=O a également été réalisé. L'évolution de l'aire de ce pic, présentée sur la figure

4.8.b, met clairement en évidence les deux régimes précédemment évoqués : une fonctionnalisation de la couche organique dans un premier temps par le traitement de la couche dans un plasma de 10 µA où l'on constate la formation de groupements C=O jusqu'à l'atteinte d'un état quasi-stationnaire, puis une destruction de cette couche caractérisée par la disparition de ces groupements C=O sous l'application d'un plasma plus fort de 500 µA. A la fin de ce traitement, il semble donc raisonnable de penser que la surface de silicium est vierge de groupements organiques initialement greffés mais recouverte d'une fine couche de silice.

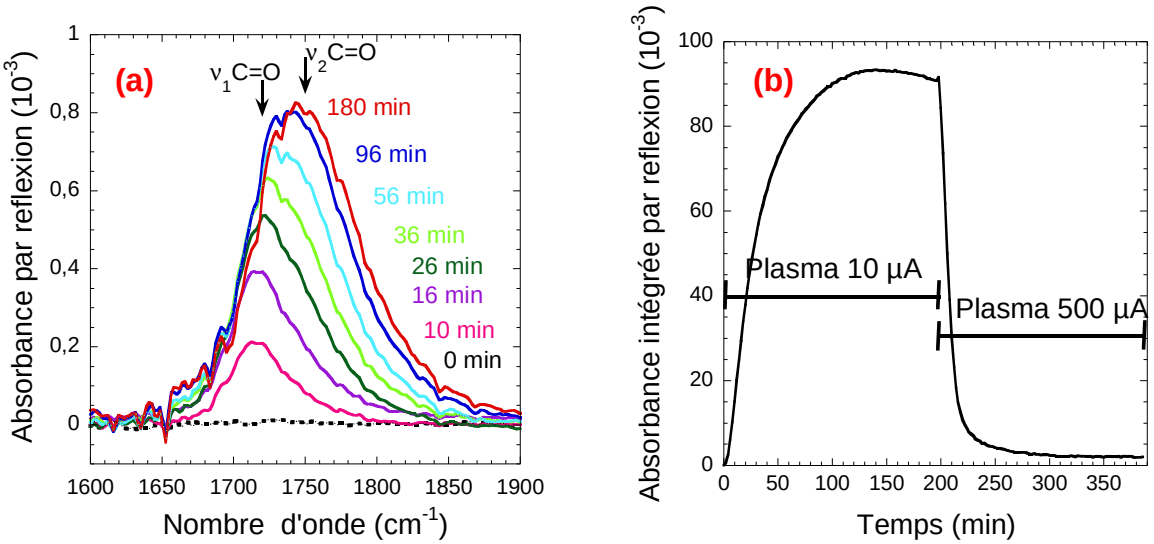


Figure 4.8 : (a) Spectres infrarouges, en polarisation *p*, dans la zone 1600-1900 cm^{-1}, de la modification de systèmes Si-$C_{10}H_{21}$ dans un plasma doux d'oxygène (10 µA). Spectre de référence (surface Si-$C_{10}H_{21}$) enregistré avant allumage du plasma. (b) Cinétique d'évolution de la bande νC=O.

L'analyse plus précise des spectres de la figure 4.8.a montre néanmoins un changement dans la forme de la bande associée aux groupements C=O. Un élargissement et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de ce pic indiquent un changement de la nature chimique des carbonyles présents. Il apparaît possible de considérer deux types de groupements carbonyles, centrés respectivement autour de 1720 et 1750 cm^{-1} et se formant successivement. La valeur inhabituellement haute du nombre d'onde de la vibration ν_2C=O peut s'expliquer par la présence de nombreux groupements C=O à proximité les uns des autres.

3-1-3- Zone des vibrations νC-H

L'étude précise des vibrations d'élongation des liaisons C-H a été effectuée sur les spectres d'absorbance dont la référence était la surface oxydée à la fin du traitement dans le plasma de

500 µA. L'intérêt de cette approche est de considérer les liaisons C-H restantes sur la surface au cours de la fonctionnalisation. Ainsi les pics apparaissent positifs sur la figure 4.9. Les intensités des vibrations νC-H associées aux groupements CH_2 (2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1}) diminuent dès les premiers temps d'application du plasma de 10 µA alors que celles associées aux groupements CH_3 (2900 cm^{-1} et 2960 cm^{-1}) restent inchangées. Cela permet de mettre en évidence une oxydation préférentielle des groupements CH_2 par rapport aux groupements CH_3 dans les premiers temps de la fonctionnalisation. Ce résultat apparaît logique. Il est en effet connu en chimie organique que la réactivité d'un groupement CH_3 vis-à-vis de l'oxydation est inférieure à celle d'un groupement CH_2.

L'autre information qualitative apportée par la figure 4.9 est qu'il reste un massif positif dans la zone habituellement attribuée aux vibrations νC-H lorsque l'intensité du courant ne dépasse pas 10 µA. L'infrarouge nous montre que les νC-H de chaînes alkyles organisées sur la surface disparaissent au profit d'un massif large. Néanmoins, il semble difficile de connaître la nature exacte de ces espèces alors présentes dans la couche organique greffée.

Le traitement de 500 µA apparaît en tous cas nécessaire pour voir disparaître toutes les contributions de νC-H. La disparition de ce massif est en accord avec la diminution du signal C=O mise en évidence figure 4.8.b pour le traitement de 500 µA et attribuée à la destruction totale de la couche.

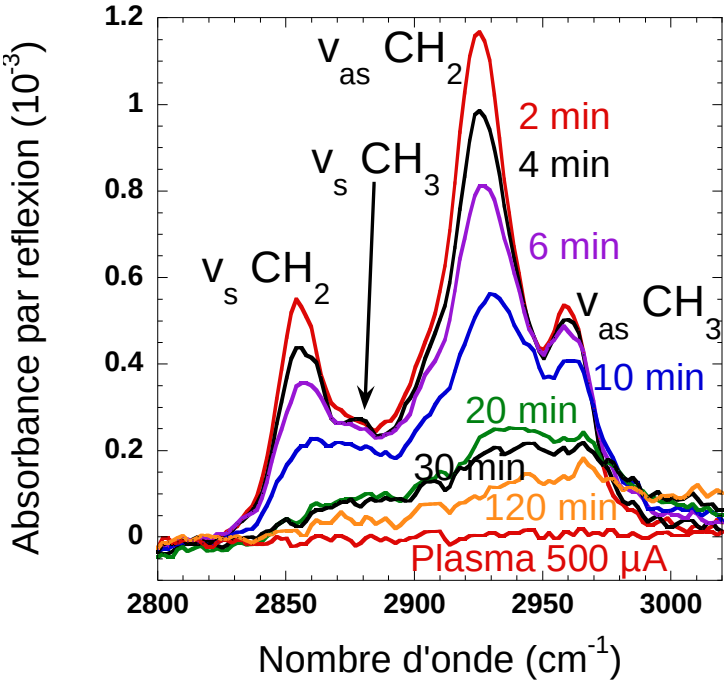


Figure 4.9 : Spectres infrarouges en polarisation *p* dans la zone 2800-3000 cm^{-1}, de la modification de systèmes Si-$C_{10}H_{21}$ dans un plasma doux d'oxygène (10 µA puis 500 µA). Spectre de référence (surface oxydée obtenue après destruction de la couche organique).

3-1-4- Etude de la fonctionnalisation de la couche greffée

La difficulté de connaître la nature exacte des espèces associées aux groupements C=O créés et aux groupements C-H restant à la fin du plasma doux ainsi que le mélange probable de différentes espèces rendent délicate une analyse quantitative des signaux infrarouges.

Néanmoins, dans les premiers temps d'application du plasma de fonctionnalisation (10 µA), la comparaison des cinétiques d'apparition des deux pics C=O considérés et de disparition des pics CH_2 a un sens. La figure 4.10.a présente l'absorbance des signaux $\nu_s CH_2$ et $\nu C{=}O$ obtenue par l'ajustement des bandes. Les absorbances sont normalisées car leurs valeurs ne sont pas uniquement proportionnelles à la concentration des espèces mais dépendent aussi de la nature et de l'environnement (non exactement connus) des groupements considérés.
En prenant l'hypothèse, naïve à partir des signaux infrarouges étudiés, qu'un seul type de groupement C=O se forme et qu'un seul type de groupement CH_2 disparaît, la figure 4.10.a montre que les cinétiques d'évolution de ces groupements ne sont pas du même ordre.
Les CH_2 disparaissent suivant une cinétique attendue d'ordre 1. En posant k_1 la vitesse de disparition des CH_2, on obtient

$$d[CH_2]/dt = -k_1[CH_2]$$

ce qui donne pour la courbe d'ajustement de disparition de $\nu_s CH_2$

$$[CH_2] = [CH_2]_0 \exp(-k_1 t) \qquad (4.1)$$

L'ajustement de la cinétique d'apparition des C=O nécessite de considérer un composé intermédiaire, appelé *X*. Le schéma à considérer est donc le suivant :

$$CH_2 \rightarrow X \rightarrow C{=}O$$

Soit k_2 la constante de formation de C=O. D'après le modèle proposé,

$d[X]/dt = k_1[CH_2] - k_2[X]$, ce qui donne

$$[X] = \frac{[CH_2]_0}{\frac{k_2}{k_1} - 1}\left(\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right) \qquad (4.2)$$

En considérant que tous les intermédiaires *X* créés donnent un groupement C=O d'un seul type et que ceux-ci ne sont pas détruits par le plasma de 10 µA de fonctionnalisation (hypothèse acceptable dans les premiers temps de la fonctionnalisation qui nous intéressent ici), on obtient $[CH_2]_0 = [CH_2] + [X] + [C=O]$ qui permet de déduire

$$[C=O] = [CH_2]_0 \left(1 - \exp(-k_1 t) - \frac{1}{\frac{k_2}{k_1} - 1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \right) \qquad (4.3)$$

Les courbes expérimentales obtenues par l'ajustement des signaux $\nu_s CH_2$ et $\nu C=O$ sont correctement modélisées (courbes pointillées de la figure 4.10.a) par le modèle présenté ci-dessus en utilisant les équations (4.1), (4.2) et (4.3) avec les coefficients k_1=0,1 min^{-1} et k_2=0,05 min^{-1}.

L'espèce oxydée intermédiaire entre C-H et C=O apparaît naturellement comme devant être une espèce de type C-O, c'est-à-dire un alcool. Malheureusement, sa caractérisation en spectroscopie infrarouge est assez compliquée. Les alcools sont habituellement caractérisés en milieu liquide grâce à la large bande νO-H située au dessus de 3000 cm^{-1}. Cette bande (intense grâce à la solvatation des O-H par les molécules d'eau) est faible dans le cas d'alcools isolés en surface. L'espoir pourrait être d'observer la vibration δC-O-H de l'alcool vers 1450 cm^{-1} mais c'est en pratique impossible car cette vibration est située à une énergie très voisine de la vibration δC-O-H des acides carboxyliques qui se forment également. L'ajustement de cette bande serait de toute façon perturbé par le pic négatif δC-H situé vers 1480 cm^{-1} dû à la disparition des CH_2 des chaînes alkyles. Une autre approche serait d'utiliser un test chimique de caractérisation des alcools mais aucun essai vraiment concluant n'a pu être réalisé.

Les fonctions C=O apparaissent donc dans un deuxième temps par l'oxydation des espèces intermédiaires. Comme évoqué précédemment, la nature de ces fonctions carbonyles n'est pas évidente à connaître. La figure 4.8.a a déjà mis en évidence la possibilité de séparer le massif νC=O en deux bandes $\nu_1 C=O$ et $\nu_2 C=O$ centrées respectivement vers 1720 et 1750 cm^{-1}. La figure 4.10.b montre l'évolution de l'absorbance de ces deux bandes et met clairement en évidence la formation successive de ces deux types de C=O. Il apparaît également qu'un état stable est atteint après un traitement d'approximativement 2 heures dans un plasma de 10 µA.

L'évolution de la bande située à 1280 cm^{-1} et utilisée lors de l'ajustement de la zone 900-1300 cm^{-1} est également mise sur la figure 4.10.b. Son évolution est dans les premiers instants totalement identique à celle de la bande C=O centrée aux plus hauts nombres d'onde. L'attribution de ν_2C=O à un C=O d'acide carboxylique s'en trouve renforcée. L'attribution de ν_1C=O à un carbonyle de type aldéhyde ou cétone apparaît logique. La fonctionnalisation préférentielle des CH_2 permet d'envisager la formation de l'espèce intermédiaire sur un carbone secondaire. L'oxydation de cette espèce intermédiaire devrait donc donner préférentiellement une cétone, contrairement à la proposition d'aldéhyde faite notamment par Xue et Yang [125]. D'un point de vue de la chimie organique, la formation d'aldéhyde est possible par une oxydation contrôlée (un acide carboxylique étant la forme oxydée d'un aldéhyde) difficilement compatible avec les conditions ici présentes.

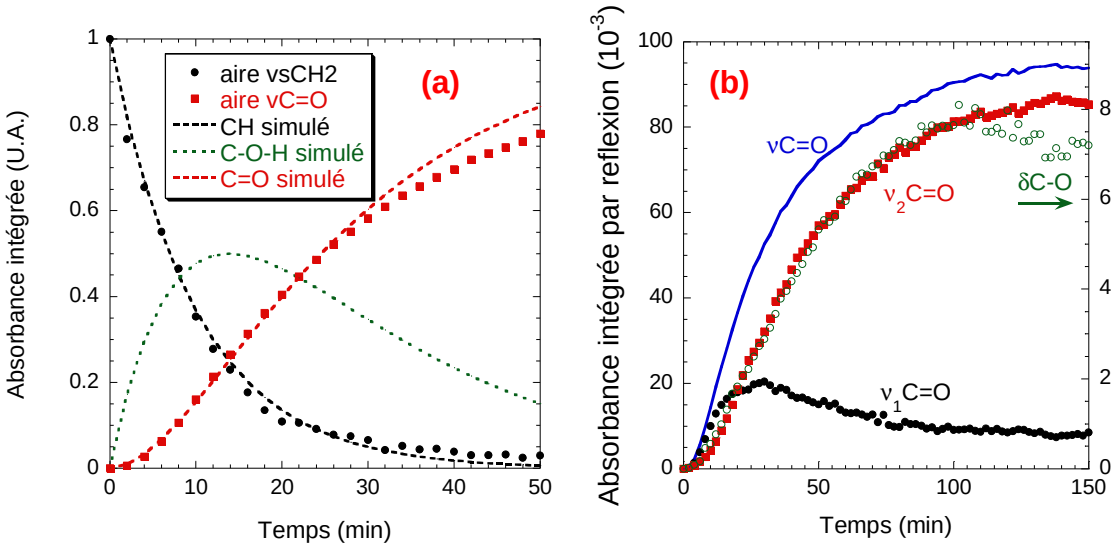


Figure 4.10 : Evolution et modélisation des signaux $\nu_s CH_2$ et νC=O au cours du traitement plasma 10 µA d'une surface $SiC_{10}H_{21}$ (a). Evolution des signaux des deux types de C=O et de la bande δC-O vers 1280 cm^{-1} (b).

Afin de préciser l'ensemble des informations tirées de l'analyse en spectroscopie infrarouge, des méthodes *ex situ* ont été utilisées. La morphologie de la surface à la fin du plasma de 500 µA, supposée vierge de groupements organiques initialement greffés mais recouverte d'une fine couche de silice, est étudiée par microscopie AFM. L'étape de fonctionnalisation par le traitement de 10 µA sera étudiée plus précisément par spectroscopie XPS (caractérisation de la nature des groupements présents au sein de la couche). Des mesures d'angle de contact peuvent donner des informations sur la propriété d'hydrophilicité de la surface étudiée.

3-2- Microscopie AFM

L'image AFM de la surface greffée initiale $SiC_{10}H_{21}$ (figure 2.4.a) montre que la morphologie apparaît similaire à celle des surfaces hydrogénées de départ, ce qui est cohérent avec la formation d'une couche organique homogène sur la surface (*cf.* chapitre 2). A la fin de l'ensemble du traitement plasma, fonctionnalisation puis destruction de la couche organique, la surface est imagée par microscopie à force atomique (figure 4.11.a).

La figure 4.11.a montre que malgré la présence d'une couche d'oxyde de silicium, également caractérisée par spectroscopie infrarouge, l'organisation structurale de la surface (111) avec des marches rectilignes et parallèles les unes aux autres, est conservée.

Afin de retirer la couche de SiO_2 présente en surface, l'échantillon est plongé dans de l'acide fluorhydrique 5%. L'image AFM obtenue alors après rinçage (figure 4.11.b) est similaire à celle d'une surface fraîchement hydrogénée. Cela semble indiquer que lors de l'exposition d'une surface à un plasma doux, l'oxyde se forme de façon homogène sur la surface et ne perturbe pas l'organisation structurelle de celle-ci. L'interprétation des spectres infrarouges concluant qu'une quantité de silice de l'ordre de la monocouche était formée apparaît plausible.

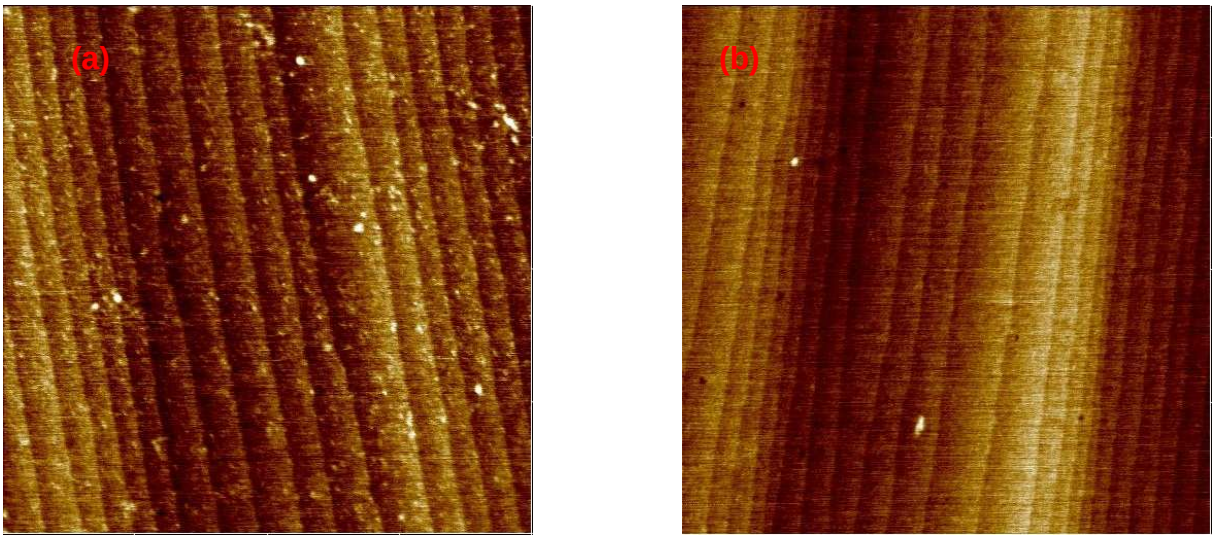


Figure 4.11 : Images AFM (1×1 µm) d'une surface décyle après un traitement de 2 heures dans un plasma doux d'oxygène de 500 µA (a) puis rincée dans HF (b)

3-3- Spectroscopie XPS

Afin de préciser le mécanisme mis en jeu dans la fonctionnalisation de chaînes alkyles greffées sur silicium *via* une liaison covalente Si-C, il apparaît essentiel de caractériser la nature chimique de l'intermédiaire dont la présence a été mise en évidence par l'étude cinétique en spectroscopie infrarouge ainsi que celle des espèces (aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques) associées aux signaux C=O. Des tests chimiques peuvent être réalisés [125], néanmoins ceux-ci apparaissent difficiles à mettre en oeuvre dans notre cas où le nombre de groupements présents en surface est faible. Une étude par spectroscopie XPS a donc été réalisée à différents temps de traitement de la surface dans un plasma de 10 µA.

Afin de connaître la nature des espèces créées sur les chaînes carbonées lors de la fonctionnalisation, l'étude XPS s'est essentiellement focalisée sur les spectres C1s et O1s, qui ont été ajustés. Afin d'obtenir des informations semi-quantitatives sur la quantité restante de carbone aux différentes étapes, les spectres Si2p ont également été systématiquement ajustés suivant la procédure présentée au chapitre 1.

3-3-1- Etat stationnaire

L'étude préliminaire de l'état stationnaire atteint lors du traitement de fonctionnalisation se justifie par le souci de caractériser les différentes espèces présentes et notamment les différents types de fonctions carbonées préalablement mises en évidence par spectroscopie infrarouge. La figure 4.12 présente les spectres Si2p et C1s de cet état stationnaire obtenu après 2 heures de traitement de la surface à 10 µA.

La figure 4.12 apporte de nombreuses informations concernant la nature de cet état stationnaire. Le spectre Si2p apparaît très proche de celui de la surface avant traitement dans le plasma doux (figure 2.8.a). Une contribution non négligeable située à 103 eV apparaît néanmoins sur le spectre de la figure 4.12.a. Cette contribution est attribuée à la présence de traces d'oxydes de silicium auparavant mises en évidence par spectroscopie infrarouge et correspondant à un taux de couverture de 25 % de la surface (figure 4.7).

La présence des deux types de silicium pour l'ajustement de la zone Si2p (figure 4.12.a), ainsi que la nécessité de tenir compte d'une contribution d'un signal à 283,8 eV associé à un carbone dans une liaison Si-C pour l'ajustement de la zone C1s (figure 4.12.b), montrent néanmoins que la liaison Si-C est préservée dans cet état stationnaire.

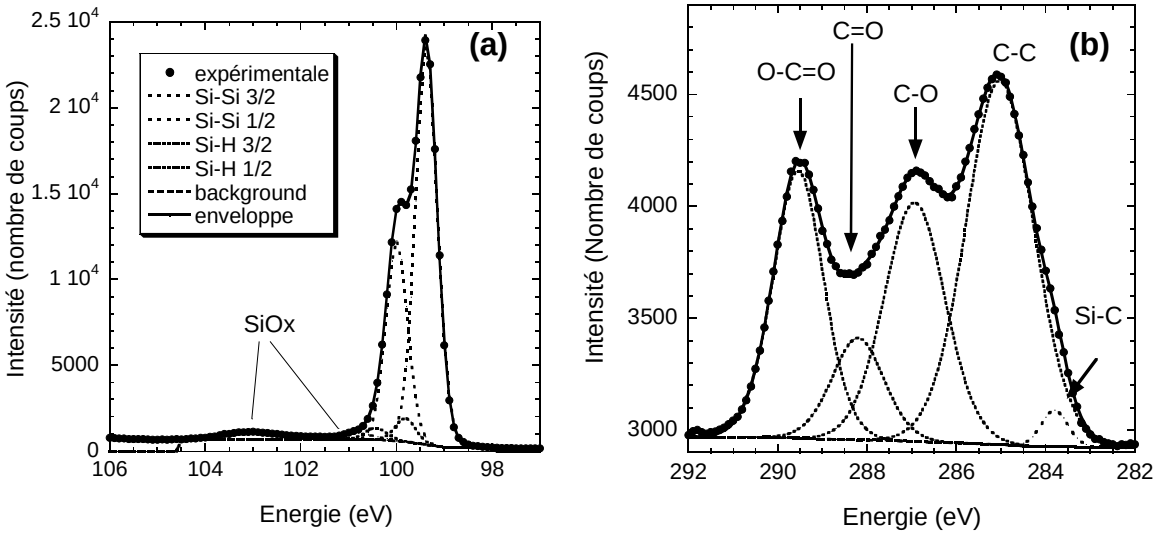


Figure 4.12 : Spectres Si2p (a) et C1s (b) et leurs ajustements pour une surface $SiC_{10}H_{21}$ après 2h dans un plasma doux de 10 µA.

Le signal des différents carbones dans la zone C1s est par ailleurs très structuré. Il est ajusté avec cinq pics. La position des différentes contributions utilisées dans l'ajustement renseigne sur la nature de ces carbones. L'attribution proposée pour les différents pics est cohérente avec les tables et la littérature [125, 130].

Le pic à 285 eV correspond au carbone non modifié (de type C-C et C-H) de la chaîne initialement greffée. Le fait que cette contribution soit toujours présente après 2 heures de traitement dans le plasma de 10 µA est cohérent avec la spectroscopie infrarouge (figure 4.9) où la présence de C-H dans un environnement inconnu était mise en évidence.

Le pic large centré vers 287 eV est attribué à des carbones reliés à un oxygène. Ces fonctions de type alcool avaient été évoquées précédemment mais non caractérisées par spectroscopie infrarouge. La forte intensité de cette bande montre que ces fonctions restent en grande quantité dans l'état stationnaire, ce qui contredit l'hypothèse d'une transformation totale des C-O créés en C=O. Cela ne modifie néanmoins par le modèle cinétique présenté figure 4.10.a dans la partie initiale correspondant aux premiers temps d'application du plasma pendant lesquels la quantité d'alcools créés augmentait.

Le pic de plus faible intensité, centré autour de 288,2 eV, correspond à des carbones de type cétone.

Le pic intense centré vers 289,5 eV est attribué à des carbones de type acide carboxylique. L'intensité relative de ces deux pics amène naturellement à les corréler aux deux types de C=O mis en évidence en spectroscopie infrarouge.

3-3-2- Fonctionnalisation de la couche

A partir de la connaissance des composantes du signal C1s, l'étude de la fonctionnalisation de la couche, suivie *in situ* par spectroscopie infrarouge, peut être précisée par spectroscopie XPS. La figure 4.13 présente les spectres C1s de la surface $SiC_{10}H_{21}$ au cours de son traitement dans un plasma d'oxygène de 10 µA.

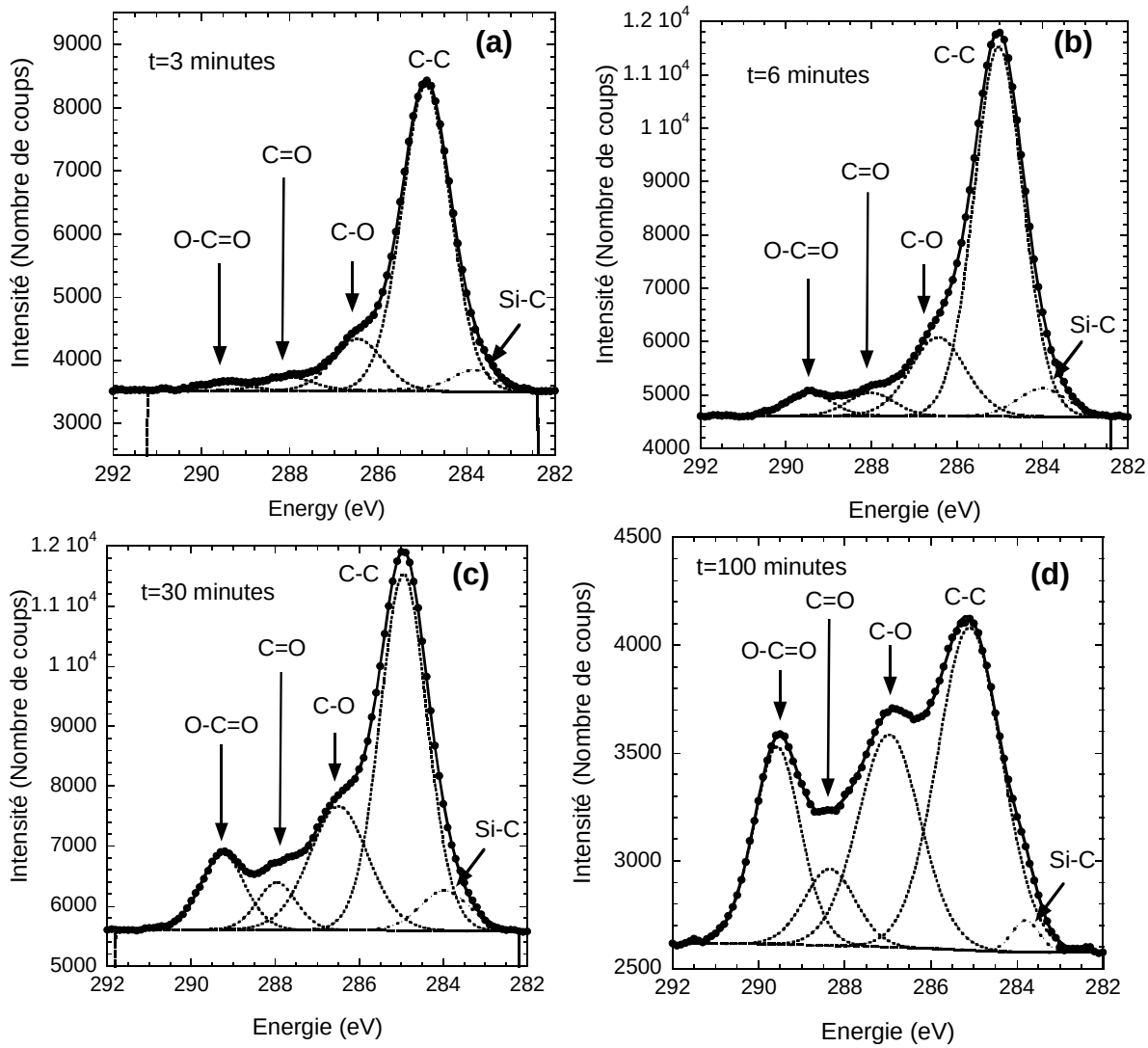


Figure 4.13 : Spectres C1s et leurs ajustements pour une surface $SiC_{10}H_{21}$ à différents temps de traitement dans un plasma doux de 10 µA.

Les spectres C1s de la figure 4.13 montrent clairement la présence constante des mêmes pics que dans la figure 4.12.b. La présence de carbones de type C-C et C-H, C-O, C=O et O-C=O est mise en évidence. De façon attendue, l'intensité relative des carbones non modifiés diminue pendant que celle des carbones oxydés augmente. On retrouve d'ailleurs une logique de chimie organique avec les différents stades d'une oxydation.

La caractérisation des espèces oxydées créées peut également être effectuée avec l'étude des spectres O1s. La figure 4.14 présente les spectres O1s de la surface $SiC_{10}H_{21}$ au cours de son traitement dans un plasma d'oxygène de 10 µA.

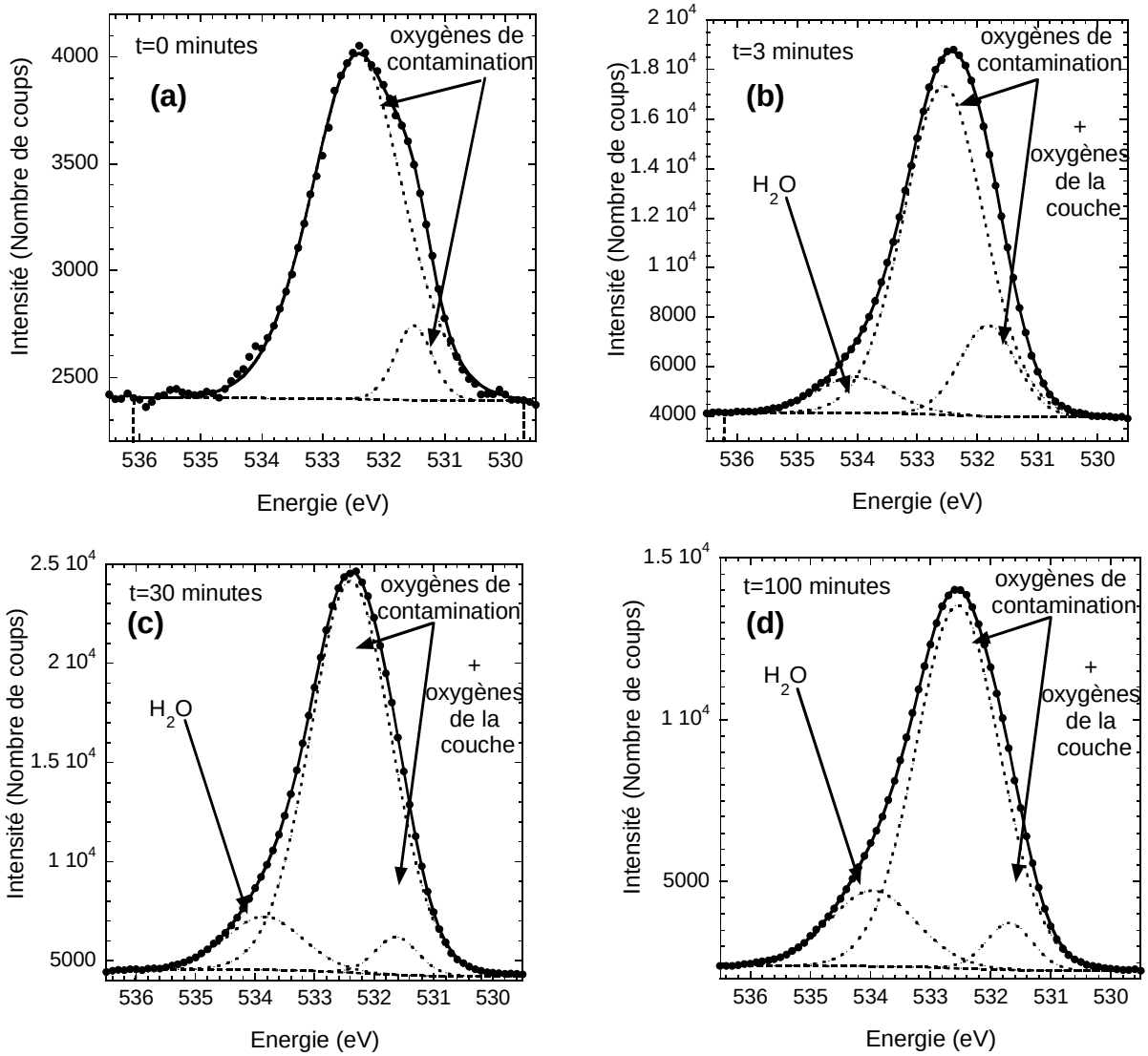


Figure 4.14 : Spectres O1s et leurs ajustements pour une surface $SiC_{10}H_{21}$ à différents temps de traitement dans un plasma doux 10 µA.

La présence sur l'ensemble des spectres O1s, y compris celui de la surface avant traitement plasma (figure 4.14.a), de contributions centrées vers 531,6 et 532,5 eV, en partie dues aux atomes d'oxygène de contamination, rend difficile une analyse précise de cette zone du spectre XPS. Néanmoins, le pic centré à 534 eV apparaît porteur d'informations. Il est absent sur la surface fraîchement greffée (figure 4.14.a) et augmente continûment avec l'application du traitement plasma (figures 4.14.b, 4.14.c et 4.14.d). Une attribution possible serait celle de molécules d'eau adsorbées sur la surface. L'évolution observée apparaît en accord avec une augmentation du caractère hydrophile de la couche au cours de l'application du plasma.

3-3-3- Comparaison XPS-IR

Afin d'obtenir des informations plus quantitatives, les différents pics identifiés dans la zone C1s sont ajustés. La figure 4.15 présente une comparaison quantitative des résultats obtenus par les spectroscopies XPS et infrarouge pour les premiers temps de fonctionnalisation.

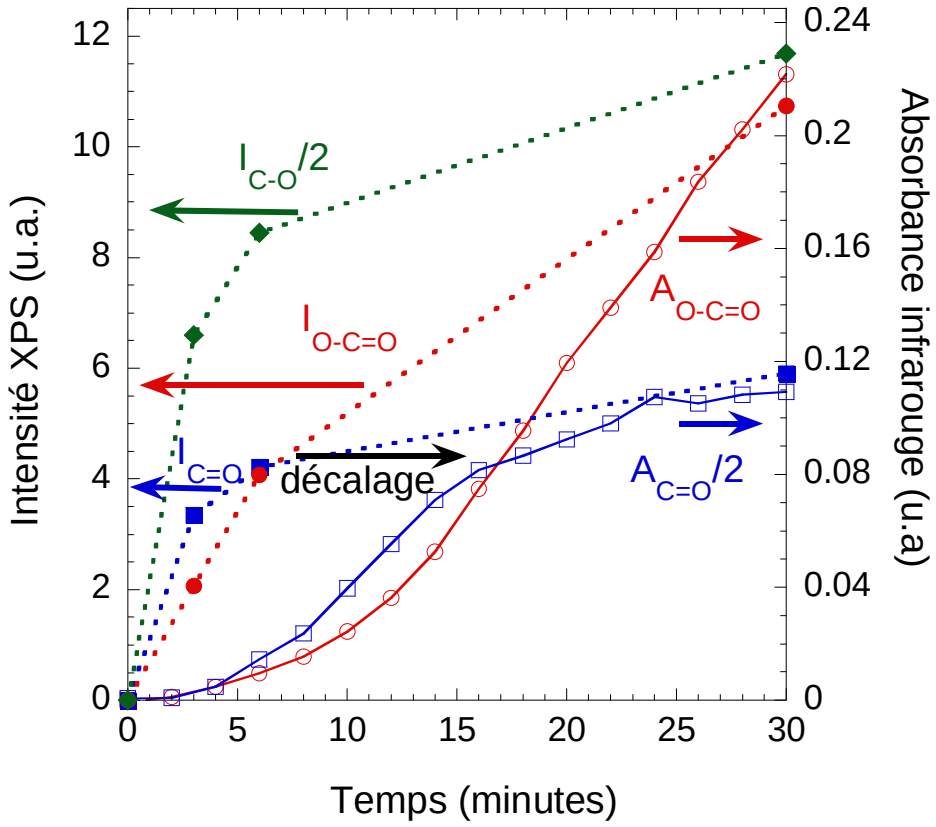


Figure 4.15 : Evolution comparée des ajustements des pics associés aux différentes fonctions carbonées hydrophiles obtenus par les spectroscopies infrarouge et XPS.

L'évolution des intensités XPS dans les premiers temps de traitement confirme que les fonctions de type C-O sont les premières formées lors de la fonctionnalisation. Le fait que l'intensité du pic associé à ces fonctions C-O augmente continûment et reste pour tous les temps supérieure à celles des autres pics de carbones oxydés, confirme que le modèle cinétique utilisé en infrarouge (figure 4.10.a) est essentiellement valable pour les temps initiaux. L'évolution des deux types de C=O semble similaire en spectroscopie XPS à celle observée par spectroscopie infrarouge. Les C=O de type cétone se forment préalablement aux C=O de type acide carboxylique. Un décalage dans les premiers temps d'une dizaine de minutes est néanmoins observé entre l'évolution de l'intensité des pics XPS et celle de l'absorbance infrarouge.

Différentes raisons peuvent expliquer ce décalage (indiqué par une flèche sur la figure 4.15) :

- Les spectres infrarouges enregistrés *in situ* à chaque temps *t* sont en fait une moyenne de 100 spectres pris entre *t*-100 s et *t* (afin d'améliorer le rapport signal sur bruit), si bien que l'intensité des différentes bandes d'un spectre à l'instant *t* apparaît légèrement plus faible que sa valeur réelle.
- Le nécessaire déplacement de l'échantillon entre le compartiment dans lequel est réalisée l'étude infrarouge *in situ* et la chambre ultravide de mesure XPS est source de contamination, d'autant plus que les surfaces fonctionnalisées sont devenues hydrophiles. Cette contamination donne des pics sur lesquels sont superposés les pics associés aux carbones fonctionnalisés de la chaîne. Cette contribution de la contamination donne donc une intensité XPS supérieure à ce qu'elle est réellement.
- L'évolution des chaînes greffées modifiées au cours de leur transfert entre les lieux des mesures IR et XPS apparaît comme la raison principale mais sera discutée ultérieurement à la lumière du mécanisme de fonctionnalisation proposé.

Les nombreux exemples de fonctionnalisation de couches organiques (thiols sur or, polymères) par traitement dans un plasma doux trouvés dans la littérature mettent en avant une compétition entre cette fonctionnalisation et une destruction de la couche [122, 124, 125, 131]. Les données XPS et IR montrent au contraire que notre étude permet de séparer ces deux mécanismes suivant les deux puissances de plasma utilisées. La stabilité de l'état obtenu après plusieurs heures de traitement l'atteste. Le suivi du rapport du signal C1s par rapport au signal Si2p peut permettre de connaître la quantité de carbones restant dans la couche. Ce rapport était de 0,5 pour la surface $SiC_{10}H_{21}$ fraîchement préparée. Il est autour de 0,44 pour

les surfaces correspondant aux spectres des figures 4.13.a, 4.13.b et 4.13.c, ce qui correspond à la perte d'un carbone par chaîne. Cette valeur chute à 0,35 pour les signaux très structurés de l'état stable (figures 4.12.b et 4.13.d), correspondant à la perte d'approximativement 3 carbones par chaîne.

3-4- Mesures d'angle de contact.

La comparaison après un simple rinçage sous eau MilliQ d'une surface $SiC_{10}H_{21}$ avant et après traitement par le plasma d'oxygène permet de se rendre compte qualitativement du changement d'hydrophilicité de celle-ci. La surface initiale fraîchement greffée présente un caractère hydrophobe bien connu et marqué, dû aux couches alkyles présentes et assurant la passivation du silicium. Au contraire, l'infrarouge a montré qu'après destruction de la couche, le système présente une couche de silice, que l'on sait hydrophile, en surface du semi-conducteur. L'hydrophilicité de la surface peut être suivie au cours de la fonctionnalisation (traitement à 10 µA) par des mesures d'angle de contact. Les premières mesures effectuées (figure 4.16) à Versailles par E. de la Rochefoucauld ont montré, comme attendu d'après les résultats trouvés dans la littérature [116, 119, 121, 124] et les renseignements donnés par les spectroscopies infrarouge et XPS, une augmentation progressive du caractère hydrophile de la surface avec l'apparition des groupements C-O, puis C=O.

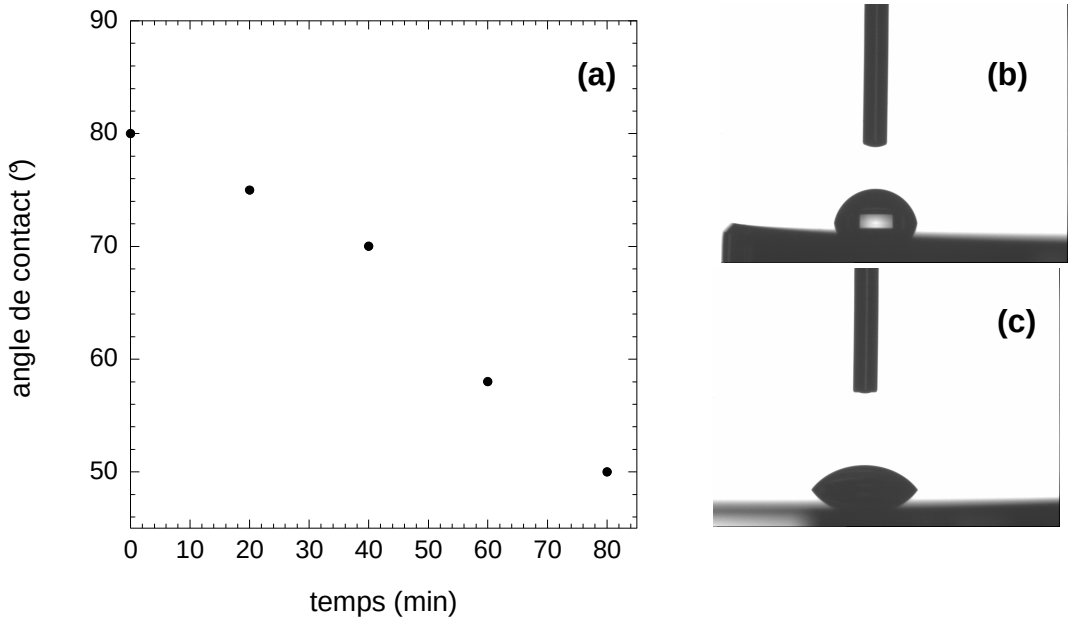


Figure 4.16 : Evolution de l'angle de contact de la couche en fonction du temps de traitement dans un plasma de 10 µA (a). Photos à t=0 (b) et t=80 minutes (c).

4- Discussion

Les résultats obtenus par les études de spectroscopie infrarouge *in situ* et de spectroscopie XPS présentés dans la partie précédente ont permis de mettre en évidence deux régimes de traitement des couches alkyles greffées sur silicium.
Lors de l'application d'un plasma de 10 µA, l'évolution de la nature chimique de la couche a été explicitée. Ainsi, des groupements C-O, C=O puis O-C=O apparaissent progressivement et successivement. Cette évolution microscopique modifie certaines des propriétés macroscopiques de la couche comme sa mouillabilité mise en évidence par des mesures d'angle de contact.
Lors de l'application d'un plasma de 500 µA, la spectroscopie infrarouge *in situ* a montré la destruction de la couche. L'élimination de la totalité des signaux associés à des groupements organiques (C-C, C-H, C-O ou C=O) ainsi que la structuration des signaux de l'oxyde de silicium montrent en effet une disparition de la couche organique au profit de la formation d'une couche de silice en surface. Cette monocouche a été imagée par microscopie à force atomique.

Afin de préciser les deux régimes de fonctionnement, des études complémentaires sont apparues nécessaires. Une des difficultés dans l'établissement du mécanisme réactionnel de fonctionnalisation des surfaces $SiC_{10}H_{21}$ vient du nombre d'atomes de carbone présents sur chaque chaîne et pouvant être oxydés. Si l'étude a permis de montrer que le carbone le plus éloigné de la surface (groupement CH_3) est préservé dans les premiers temps de fonctionnalisation, la position dans la chaîne du carbone oxydé préférentiellement est difficile à déterminer. Afin de limiter le nombre de localisations possibles pour le carbone portant le groupement, l'étude de chaînes courtes a été menée et les résultats partiels obtenus vont être présentés.
L'écriture d'un mécanisme de fonctionnalisation de la couche dans le plasma de 10 µA nécessite également la connaissance de la nature des espèces présentes dans la décharge et responsables de cette fonctionnalisation. L'étude de la composition du plasma doit également permettre de comprendre le changement de comportement de la couche aux deux puissances utilisées.

4-1- Chaînes courtes

Les surfaces Si-C_2H_5 apparaissent intéressantes pour l'étude du traitement dans le plasma de 10 µA dans la mesure où elles ne présentent que deux types de carbones, celui relié au silicium de type CH_2 et celui de type CH_3.

Les spectres infrarouges de surfaces éthyles (SiC_2H_5) à différents temps de fonctionnalisation dans un plasma doux d'oxygène (10 µA) sont présentés figure 4.17. La forme générale des spectres est naturellement semblable à celle des spectres des surfaces décyles (figure 4.3) avec des nuances dans les trois zones de nombre d'onde caractéristiques.

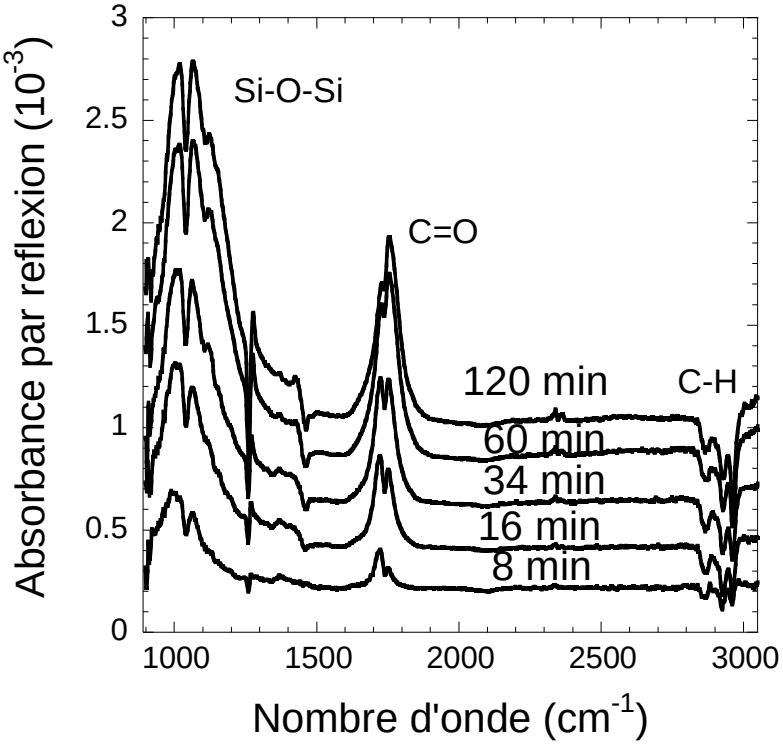


Figure 4.17 : Spectres infrarouges, en polarisation *p*, de la modification de systèmes Si-C_2H_5 dans un plasma doux d'oxygène de 10 µA. Spectre de référence (surface Si-C_2H_5) enregistré avant allumage du plasma.

Les bandes associées aux vibrations νC-H diffèrent puisque la couche initialement greffée ne contient plus 10 mais 2 carbones. Malheureusement, la compréhension de l'évolution des bandes de spectroscopie infrarouge dans la zone des νC-H est difficile dans la mesure où l'attribution des différentes bandes aux deux types de carbone (CH_2 ou CH_3) est loin d'être triviale. Ce problème a déjà été évoqué dans le cas des surfaces propyles (figure 2.6) et a été mis en évidence pour des chaînes de 2 carbones par des calculs sur les molécules d'éthylsilane

(présence de Si-C_2H_5 [57, 58]). Les autres signaux infrarouges caractéristiques de la fonctionnalisation de surfaces greffées dans un plasma doux d'oxygène sont eux plus riches d'enseignements.

Comme évoqué précédemment, il est difficile de déterminer une échelle temporelle suffisamment précise pour comparer exactement les cinétiques de fonctionnalisation d'une expérience à l'autre. Néanmoins, il apparaît ici que l'oxydation du silicium est plus rapide que sur la surface décyle et que la quantité d'oxyde formée lorsque l'état stationnaire est atteint est supérieure. Le fait que la passivation du silicium vis-à-vis de l'oxydation par un traitement plasma oxydant soit moins bonne pour les chaînes les plus courtes peut avoir différentes causes. La raison principale avancée est que le raccourcissement de la chaîne rapproche l'interface silicium-couche organique des espèces oxydantes produites par le plasma et atteignant le sommet de la couche.
Concernant l'aspect des bandes de silice formée, il apparaît deux pics négatifs situés à 1040 et 1270 cm^{-1} superposés au signal positif habituel explicité dans l'étude de la fonctionnalisation des signaux $SiC_{10}H_{21}$. Ces deux pics négatifs sont associés à des déformations C-H de groupements SiC_2H_5 [132].

Le signal associé aux vibrations νC=O a une forme particulière pour la fonctionnalisation des chaînes comportant 2 carbones. La figure 4.18.a présente la zone 1600-1900 cm^{-1}. Contrairement à l'évolution du signal C=O au cours de la fonctionnalisation des surfaces $SiC_{10}H_{21}$ (figure 4.8.a), deux bandes fines centrées vers 1720 et 1760 cm^{-1} sont ici clairement identifiables et semblent connaître des évolutions successives. Le signal de plus bas nombre d'onde est formé dans un premier temps. Le signal centré à un nombre d'onde plus élevé apparaît ensuite. Leurs proportions relatives s'inversent pendant la fonctionnalisation. L'ajustement du massif peut être parfaitement réalisé en ajoutant une bande plus large centrée vers 1745 cm^{-1}. Les cinétiques d'évolution de ces trois bandes sont suivies au cours de l'application du plasma (figure 4.18.b).

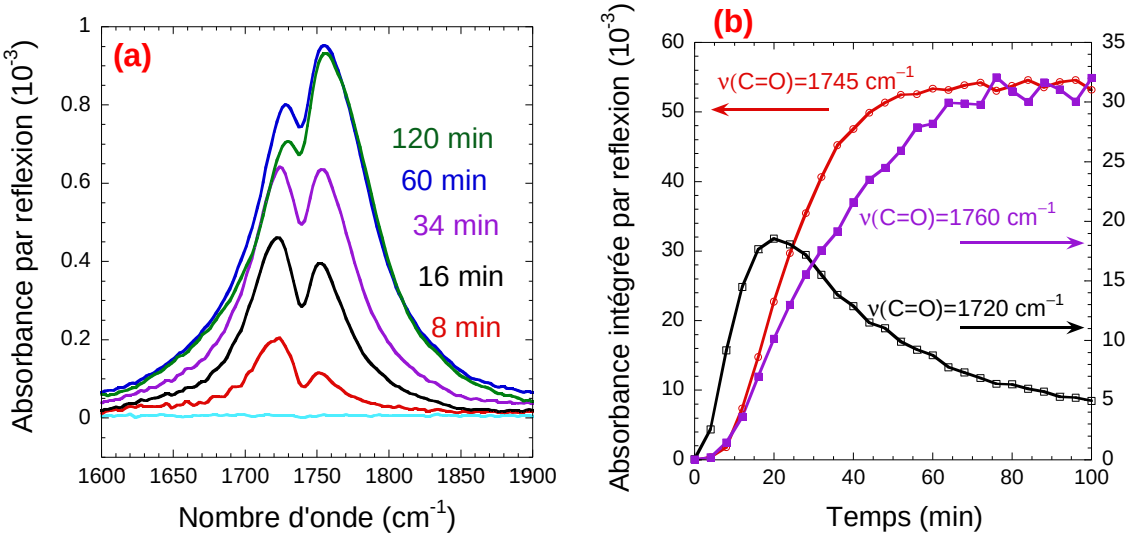


Figure 4.18 : (a) Spectres infrarouges en polarisation *p* dans la zone 1600-1900 cm^{-1} de la modification de systèmes Si-C_2H_5 dans un plasma doux d'oxygène (10 µA). Spectre de référence (surface Si-C_2H_5) enregistré avant allumage du plasma. (b) Cinétique d'évolution des bandes νC=O.

L'allure générale de l'évolution des trois bandes νC=O montre une formation des groupements C=O selon une cinétique d'ordre 2, de la même manière que pour la fonctionnalisation de chaînes de 10 carbones (figure 4.10.b). Cela suggère la formation préalable de groupements C-O avant les groupements C=O.

L'évolution montre clairement la création dans un premier temps d'un seul type de C=O, associé à une bande étroite centrée vers 1720 cm^{-1}. Compte tenu du nombre de carbones présents sur la chaîne éthyle (figure 4.19.a) et de l'étude sur les chaînes plus longues qui a montré une oxydation initiale préférentielle des groupements CH_2 par rapport aux groupements CH_3, le premier état formé, détecté par spectroscopie infrarouge, peut être celui présenté figure 4.19.b. Le C=O formé correspond alors à une cétone.

Les deux autres bandes C=O arrivent ultérieurement et simultanément. Une proposition de structure contenant deux nouveaux types de C=O est donnée figure 4.19.c. La présence d'une liaison H entre l'oxygène de la cétone et l'hydrogène de l'acide carboxylique peut expliquer l'élargissement de la bande infrarouge de la liaison C=O du carbone relié au silicium. Lors de l'état stationnaire, la présence simultanée des édifices présentés sur les figures 4.20.b et 4.20.c peut s'expliquer par la gêne stérique empêchant l'ensemble des chaînes d'atteindre la forme la plus oxydée.

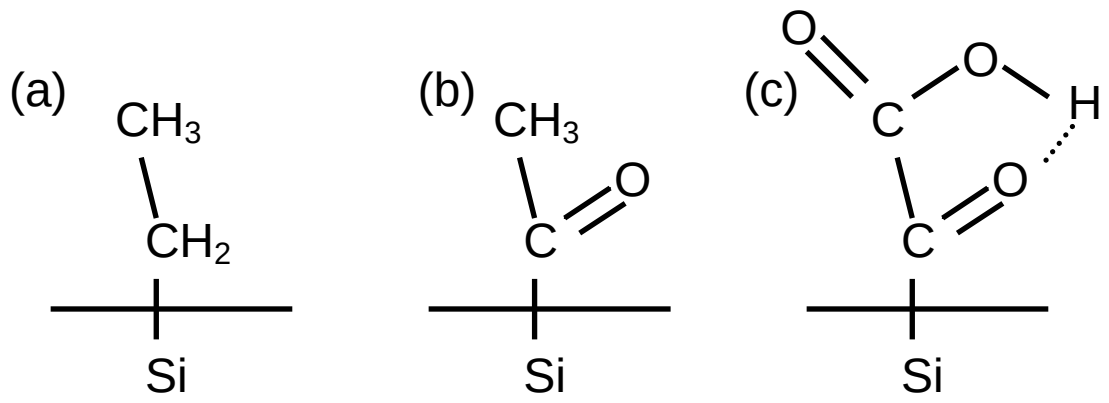


Figure 4.19 : Proposition d'évolution d'une chaîne éthyle greffée sur silicium.

La figure 4.19.c représente une organisation moléculaire très ressemblante à la molécule d'acide pyruvique qui comporte une fonction cétone au voisinage d'une fonction acide carboxylique et représente en conséquence une molécule modèle pour nos couches fonctionnalisées (éthyles particulièrement).

Les bandes caractéristiques du spectre infrarouge de cette molécule, et notamment dans la zone des vibrations C=O, ont été prédites par des calculs théoriques [133, 134] et observées expérimentalement (figure 4.20). Les spectres infrarouges des surfaces éthyles fonctionnalisées (figure 4.18.a) et de la molécule d'acide pyruvique (figure 4.20) semblent assez similaires, ce qui valide la forme 4.19.c proposée.

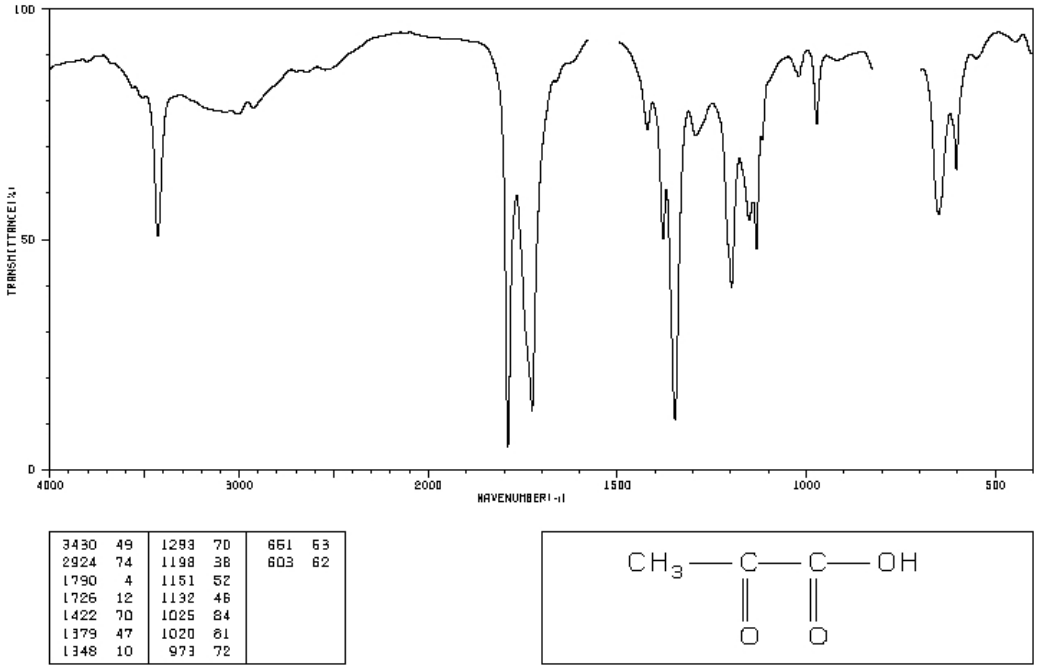


Figure 4.20 : Spectre infrarouge en transmittance de la molécule d'acide pyruvique (http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs n°2462).

Par rapport aux bandes νC=O d'une surface éthyle (figure 4.18.a), on peut considérer que les bandes νC=O d'une surface décyle, qui sont dans la même gamme spectrale, sont de même nature. L'aspect continu du massif dans le cas de la chaîne C_{10} peut suggérer une distribution des carbones fonctionnalisés au sein de la chaîne contrairement à l'éthyle pour laquelle tous les C=O sont situés aux mêmes endroits. Les intensités comparables des bandes νC=O des surfaces éthyles et décyles semblent indiquer la présence d'uniquement un à deux C=O par chaîne pour les chaînes contenant dix carbones.

Pour les différents états de fonctionnalisation des chaînes éthyles, la spectroscopie XPS donne des spectres C1s (figure 4.21) qui ressemblent à ceux obtenus lors de la fonctionnalisation de chaînes décyles (figure 4.13).
Malheureusement, la part trop importante de la contamination dont il a déjà été question pour les chaînes courtes rend difficile une analyse quantitative de ces résultats. Pour les mêmes raisons, l'étude de la fonctionnalisation de surface méthyles n'a pas pu donner de résultats probants.

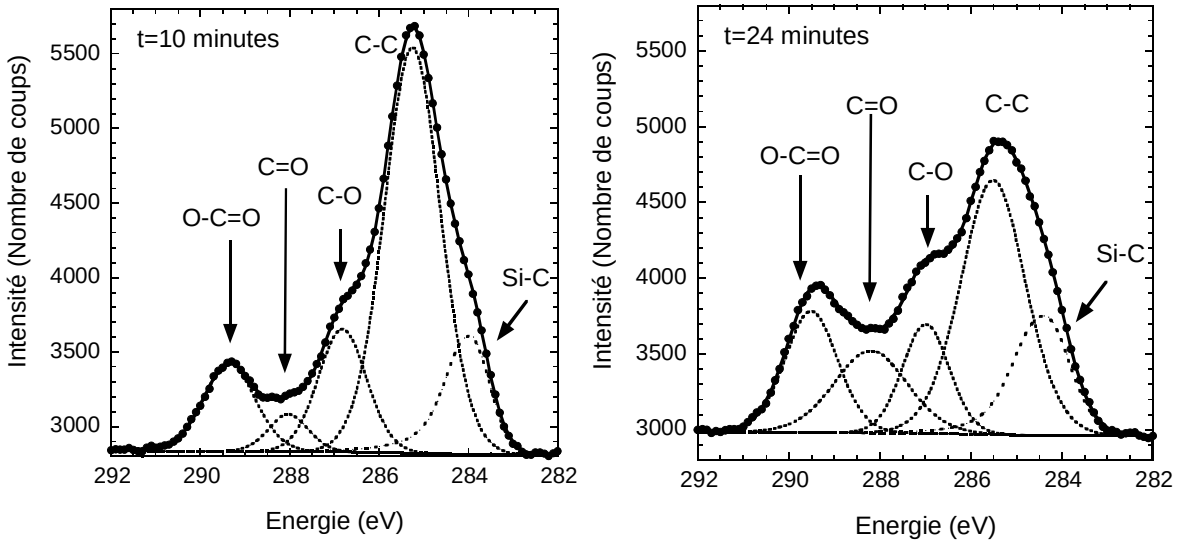


Figure 4.21 : Spectres C1s et leurs ajustements d'une surface SiC_2H_5 à différents temps de traitement dans un plasma doux de 10 µA.

4-2- Composition du plasma

Afin de connaître les mécanismes de fonctionnalisation et de destruction de la couche organique, il apparaît essentiel de connaître la composition du plasma d'oxygène créé. Différents travaux dans la littérature se sont attachés à ce problème [135-139].
De nombreuses espèces sont en effet générées par l'application d'une décharge électrique dans une enceinte sous atmosphère d'oxygène. Les principales sont décrites avec leurs niveaux d'énergies sur la figure 4.22.

Etats	niveau d'énergie (eV)
O_2 fondamental ($X\,^3\Sigma_g^-$, v=0-35)	0 à 4,8 (selon la valeur de v)
O_2 métastable ($^1\Delta_g$)	0,977
O_2 métastable ($^1\Sigma_g$)	1,637
O_2^+	12,06
O_2^-	-0,44
Fondamental O(^{3}P)	0
Métastable O(^{1}D)	1,97
Métastable O(^{1}S)	4,19
Radiatif O($^5S_0$)	9,14
Radiatif O($^3S_0$)	9,52
O^+	13,61
O^-	-1,46

Figure 4.22 : Principales espèces présentes dans un plasma d'oxygène [140].

Une collaboration a été menée dans le cadre qui nous intéresse ici avec Willy Morscheidt dont une partie des travaux de thèse s'est plus particulièrement concentrée sur l'étude théorique des plasmas d'oxygène [140]. Des calculs de simulation ont été menés [139, 141] à partir de la géométrie de la cellule et des données de fonctionnement du plasma utilisé. La figure 4.23 donne la proportion des différentes espèces évoquées précédemment et présentes entre les électrodes selon la puissance du plasma.

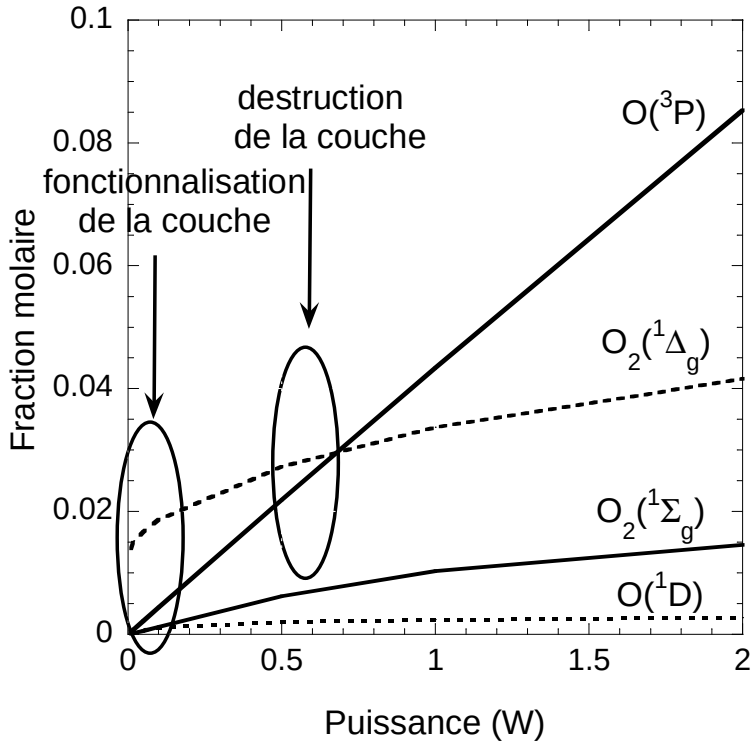


Figure 4.23 : Proportion des espèces présentes dans le plasma d'oxygène suivant la puissance injectée.

La figure 4.23 met clairement en évidence deux évolutions différentes pour les deux espèces majoritaires au sein du plasma ($O_2(^1\Delta_g)$ et $O(^3P)$) suivant la puissance injectée. La concentration de molécules O_2 dans son premier état excité ($^1\Delta_g$) varie très légèrement avec la puissance du plasma et apparaît comme l'espèce réactive majoritaire aux plus faibles puissances.

La concentration en oxygène atomique à l'état fondamental $O(^3P)$ apparaît de son côté proportionnelle à la puissance du plasma. L'espèce $O(^3P)$ devient même majoritaire aux alentours de la puissance pour laquelle une destruction de la couche est mise en évidence. L'oxygène atomique semble donc responsable de la destruction de la couche en possédant l'énergie nécessaire pour briser les liaisons C-C.

Les pertes aux parois en pyrex étant très faibles, il est raisonnable de penser que les espèces créées entre les électrodes atteignent la surface.

4-3- Mécanisme de fonctionnalisation

La fonctionnalisation des polymères dans différents plasmas est généralement expliquée par la création initiale de radicaux lors de la capture d'un hydrogène par une des espèces actives créées dans le plasma [109, 110, 118, 131, 142-144]. L'oxygène atomique $O(^3P)$ est connu pour sa capacité à créer des radicaux sur les chaînes alkyles $RH + O(^3P) \rightarrow R^{\bullet} + OH$. Si la création de ce radical est responsable de la fonctionnalisation, la présence en grande quantité d'oxygène atomique peut créer la rupture de liaisons C-C entraînant une destruction de la couche. Ce phénomène est sans doute celui observé lors de l'application du plasma destructif d'une puissance de 500 mW.

Il est plus difficile de présenter un schéma très précis des phénomènes mis en jeu lors du plasma dit de fonctionnalisation, d'une puissance de 5-10 mW. La conclusion des modèles présentés par de nombreuses équipes amène à considérer la présence d'oxygène atomique nécessaire [143, 144]. Il est néanmoins toujours précisé que cette conclusion ne peut être que partielle dans la mesure où les conditions pour lesquelles cette espèce est absente ne sont pas atteintes.

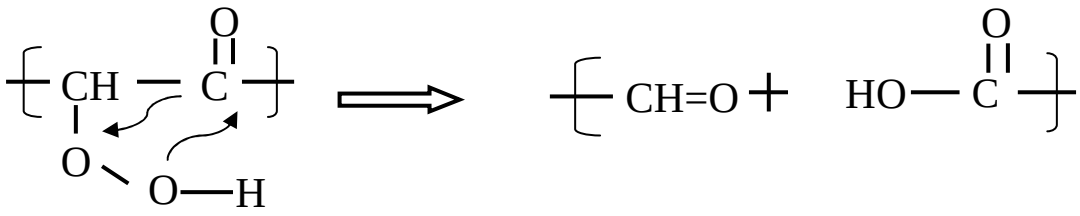
La composition du plasma utilisé ici (figure 4.23) suggère que la fonctionnalisation de la couche est initiée à cette puissance par la présence de l'oxygène singulet métastable $O_2(^1\Delta_g)$ comme seule espèce active. La faible énergie de l'oxygène singulet (0,98 eV) rend impossible la rupture des liaisons C-H ou C-C (énergies de liaisons autour de 5,1 eV) lors de sa désexcitation en surface. Il convient donc de considérer un schéma réactionnel différent, sans formation de radicaux. En chimie organique, la présence d'oxygène, notamment sous sa forme métastable, permet à elle seule d'initier l'oxydation de chaînes saturées par la création d'espèces hydroperoxydes notamment au niveau des carbones secondaires [145].

$$-CH_2-CH_2-CH_2- \rightarrow -CH_2-CH(OOH)-CH_2-$$

Ces espèces hydroperoxydes, peu stables, se réorganisent ensuite pour former des fonctions de type alcool, cétone ou acide carboxylique. L'absence de création de radicaux au sein de la chaîne permet la compréhension de l'état stable obtenu et conservé dans des temps de l'ordre de l'heure sous plasma constant. Cette hypothèse explique de plus la part importante des espèces alcools et cétones dans les spectres XPS par rapport aux spectres infrarouges. On peut penser que les hydroperoxydes présents lors du suivi de la fonctionnalisation par

spectroscopie infrarouge *in situ* se transforment en espèces alcools et cétones dans le temps nécessaire avant leur introduction dans l'enceinte XPS. De plus, la réorganisation des hydroperoxydes en cétones s'accompagne de la formation de molécules d'eau. Si le pic centré à 534 eV sur les spectres O1s (figures 4.14) est effectivement associé à des molécules H_2O, son augmentation au cours de la fonctionnalisation suggère que les molécules H_2O formés lors du réarrangement des hydroperoxydes restent adsorbées sur la couche dont le caractère hydrophile augmente (d'après les mesures d'angles de contact).

Lors de la fonctionnalisation, la transformation de la nature des C=O peut s'expliquer par différents schémas. Une formation d'hydroperoxydes sur le carbone voisin de celui de la cétone $-CH_2-CH(OOH)-C=O-CH_2-$ est une possibilité. Cette espèce peut aisément se réorganiser pour former une cétone comme précédemment ou un acide carboxylique.



La première étape de formation de l'hydroperoxyde n'est pas clairement explicitée. A supposer que cette réaction nécessite un intermédiaire radicalaire (ce qui n'est pas prouvé), la très faible quantité d'oxygène atomique peut être suffisante pour l'initier.

En respectant notre modèle qui montre une quasi-absence d'oxygène atomique, il est également envisageable que la génération de radicaux puisse être initiée par des espèces jusqu'ici non considérées. Ainsi, il apparaît très difficile de s'affranchir dans notre montage de molécules d'eau résiduelles notamment adsorbées sur les parois. Lors de l'établissement du vide initial, la pression de 10 mTorr existante avant introduction de l'oxygène (P=500 mTorr) amène à considérer que le plasma réalisé n'est pas un plasma d'oxygène pur mais le plasma d'un mélange O_2/H_2O contenant 2 % de vapeur d'eau. La création de radicaux au sein des chaînes alkyles peut donc provenir d'espèces créées par ionisation de molécules d'eau, $H^{\bullet}$ pourrait par exemple apparaître comme un bon candidat.

5- Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a donc démontré la possibilité de fonctionnaliser des chaînes alkyles greffées de façon covalente en surface du silicium par le traitement dans un plasma très doux (≈ 10 mW/cm^3) d'oxygène. L'utilisation de cette faible puissance permet de fonctionnaliser les couches greffées sans détruire l'interface. Ce résultat apparaît de première importance vis-à-vis des autres exemples connus dans la littérature pour lesquels les phénomènes étudiés impliquaient toujours une compétition entre fonctionnalisation et destruction de la couche. Les fonctionnalisations par plasma sont également souvent décriées à cause de la complexité des mécanismes mis en jeu. L'étude de la composition du plasma et les diverses caractérisations utilisées ont ici permis une bonne compréhension des phénomènes. L'aspect très progressif de l'oxydation obtenue autorise de plus un contrôle bien plus grand et a permis une étude cinétique précise. Cette fonctionnalisation permet par ailleurs d'obtenir une répartition homogène des fonctions créées grâce à la caractéristique intrinsèque apportée par l'utilisation d'une méthode physique. Le suivi en temps réel de la fonctionnalisation permet enfin de contrôler la nature et la concentration des espèces oxydées au sein des couches greffées.

Les modifications microscopiques observées sont caractérisables à l'échelle macroscopique. La modification de la mouillabilité et de la réactivité de la surface permet ainsi d'incorporer cette technique de préparation de surfaces activées dans des processus d'accrochage d'espèces biologiques. Certains exemples ont déjà mis en évidence l'intégration de traitement plasma de gaz de différentes natures pour l'accrochage de biomolécules sur des surfaces oxydées [146], des polymères [147-149] ou des monocouches greffées sur des substrats d'or [125].

Conclusion

Ce travail de thèse était consacré à l'étude de l'interface silicium/couche organique. Les couches greffées sur silicium présentent un intérêt grandissant tant sur le plan fondamental qu'en raison des nombreuses applications envisagées. L'aspect prometteur de ces systèmes repose sur l'absence de traces d'oxydes de silicium à l'interface (assurée par la passivation du silicium) ainsi que sur la capacité de la couche à accrocher différentes espèces chimiques ou biochimiques (acquise par la présence de groupements fonctionnels sur les chaînes greffées). Ces deux caractéristiques ont été au centre de l'ensemble des études présentées au sein de ce manuscrit.

L'étude préliminaire réalisée sur les surfaces hydrogénées atomiquement planes est apparue primordiale dans la mesure où ces surfaces constituent le point de départ de l'ensemble des couches réalisées. La présence de défauts (structurels, électriques ou autres) sur celles-ci entraînerait automatiquement la présence des mêmes défauts, éventuellement amplifiés, sur les surfaces obtenues aux étapes ultérieures. Les différentes méthodes utilisées ont permis de mettre en évidence l'influence du mode de préparation de ces surfaces hydrogénées sur leurs diverses caractéristiques.

L'étude par microscopie à force atomique a permis d'assurer la qualité topographique des surfaces Si (111) hydrogénées préparées par la procédure utilisant le fluorure d'ammonium. De plus, la planéité de ces surfaces a été caractérisée par spectroscopie infrarouge en lumière polarisée.

La spectroscopie de photoélectrons X a permis de confirmer les résultats de spectroscopie infrarouge en ce qui concerne le contrôle de la faible contamination carbonée en surface ainsi que de l'absence de silice à l'interface. La bonne qualité électrique de l'interface a été définitivement assurée par l'utilisation de la photoluminescence, méthode la plus sensible vis-à-vis de la présence d'états de surface essentiellement dus à la formation de liaisons Si-O.

Concernant les caractéristiques électriques de ces systèmes, une étude Mott-Schottky a montré l'importance pour le silicium de type p d'un traitement thermique préalable à la procédure d'hydrogénation. Ce traitement permet l'élimination d'atomes d'hydrogène incorporés au voisinage de l'interface et modifiant la charge d'espace. Cette étude a également montré que la procédure d'hydrogénation choisie (fluorure d'ammonium) était

pénalisante dans la mesure où elle entraînait également l'incorporation d'atomes d'hydrogène dans la région subsurface.

La suite du travail a consisté à réaliser puis caractériser le greffage covalent de molécules organiques (chaînes alkyles ou à terminaison carboxyle) en surface du silicium. La réalisation effective de ce greffage a été mise en évidence par la présence d'un pic associé à la liaison covalente Si-C dans la zone C1s du spectre XPS. La spectroscopie infrarouge a également montré la présence de la couche organique en surface et sa stabilité chimique.
La passivation de l'interface assurée par ces couches permet de conserver les qualités d'une surface hydrogénée plane. La topographie de surface (suivie par AFM) ainsi que l'intensité de photoluminescence apparaissent ainsi inchangées pour des temps longs. Les mesures de photoluminescence ont également permis de mettre en évidence l'influence du mode de greffage ainsi que de certains des paramètres du greffage. Lors de la réalisation d'un greffage chimique, la présence d'acide dans la solution de greffage est ainsi apparue nécessaire pour s'assurer d'une très faible densité d'états d'interface. Les surfaces mixtes alors préparées ont de plus montré une passivation optimum de l'interface lorsque la voie thermique était utilisée. Le chauffage à 200 °C permet de plus l'élimination des atomes d'hydrogène incorporés dont il a déjà été question. Le choix de la procédure d'hydrogénation utilisant NH_4F n'apparaît donc plus pénalisant pour la surface une fois le greffage thermique accompli.
L'étude de photoluminescence et de photopotentiel de surface en milieu liquide a également permis d'étudier la stabilité des surfaces greffées à différents pH. Le système est apparu totalement stable jusqu'à pH 9. Pour des pH compris entre 9 et 12, les monocouches demeurent intactes malgré une dégradation partielle de la qualité électrique (silicium faiblement oxydé) irréversible et attribuée à une pénétration de l'électrolyte au travers de la couche organique. Les mesures infrarouges ont montré la dégradation de la couche pour un traitement à pH 14. Les mesures de photopotentiel du silicium de type p aux pH les plus acides a permis de plus de mettre en évidence une contribution de l'effet Dember, effet classique mais rarement observé.

Nous avons ensuite entrepris l'étude quantitative *in situ* de la titration de groupements carboxyliques terminaux sur des couches greffées acides et mixtes. Cette étude a été menée dans le domaine de pH assurant la stabilité des monocouches et déterminé par les résultats précédents (pH<11). En comparaison avec une titration en milieu homogène, la titration en surface est initiée à un pH plus élevé et apparaît plus progressive. La solvatation restreinte des

groupements en surface est responsable du décalage du pK_a d'une à deux unités de pH. Les interactions électrostatiques entre les groupes ionisés exacerbées en surface expliquent l'étalement des courbes de titration obtenues. Contrairement aux études précédentes, l'aspect quantitatif de celle-ci a de plus permis de montrer que la déprotonation de la couche obtenue à pH 11 demeurait incomplète.
La réalisation d'un modèle intégrant les différents effets évoqués et expliquant les résultats observés a été primordiale dans la compréhension de la cinétique de réactions destinées à immobiliser des molécules biologiques sur une surface [68]. D'un point de vue plus fondamental, l'étude a aussi mis en évidence une ségrégation de surface des groupements carboxyles lors de la réalisation de couches mixtes par un greffage thermique dans un mélange décène/acide undécylénique.

Afin d'obtenir des couches greffées terminées par des groupements hydrophiles de densité optimale et dont les chaînes fonctionnalisées sont réparties de façon homogène au sein de la couche, nous nous sommes concentrés sur un procédé physique de fonctionnalisation de chaînes alkyles greffées sur silicium par traitement dans un plasma doux d'oxygène. L'utilisation de deux puissances de fonctionnement a permis de séparer deux régimes de traitement de la couche. Ainsi, dans un plasma très doux (10 mW/cm^3), la fonctionnalisation de la couche organique est apparue lente et progressive, caractérisée par l'apparition successive de groupements alcools, cétones et acides carboxyliques, par la conservation de la liaison covalente Si-C et par une faible oxydation de l'interface. A 500 mW/cm^3, le traitement est apparu destructif pour les chaînes organiques et en conséquence, oxydant pour le silicium situé en dessous. Une modélisation du plasma d'oxygène aux différentes puissances a permis d'estimer la proportion des différentes espèces actives composant le gaz plasma. La prédominance d'oxygène atomique aux fortes puissances apparaît responsable de la création de radicaux au sein des chaînes entraînant la non stabilité de celles-ci à ces puissances de traitement. Aux très faibles puissances, seul l'oxygène singulet permet la fonctionnalisation de la couche. Un mécanisme a alors été proposé pour expliquer les stades successifs observés.
La maîtrise acquise sur la fonctionnalisation de chaînes décyles par un plasma d'oxygène autorise désormais à varier les différents paramètres de ce traitement physique. La nature des chaînes (par exemple faible proportion de chaînes acides pour s'assurer de l'absence d'oxyde à l'interface) comme celle du gaz utilisé (NH_3 notamment) permet d'envisager la création de fonctions destinées plus spécifiquement à des applications particulières, dans le domaine de la biologie notamment [125].

Annexes- Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation originales nécessitant une explication pour la compréhension des résultats (photopotentiel de surface, mesures de capacité par la méthode Mott-Schottky) ont été décrites au sein du texte.

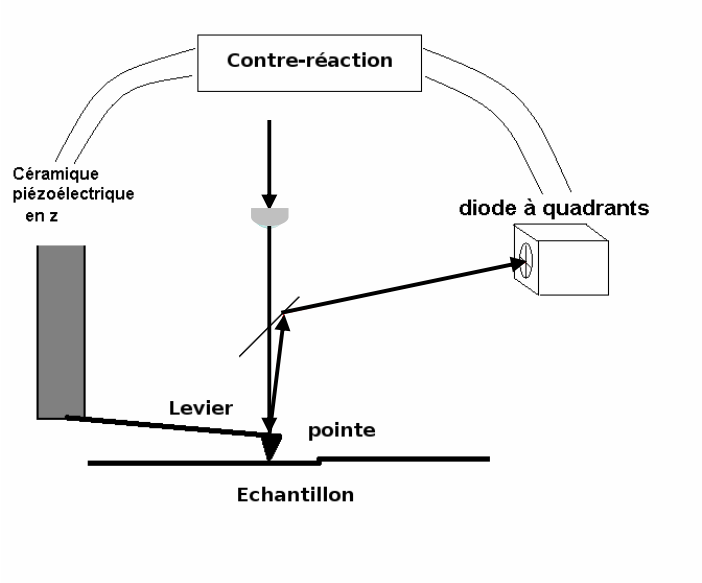
Les principes de fonctionnement et d'utilisation des techniques les plus usuelles (photoluminescence, spectroscopie XPS) n'ont pas été rappelés dans ce manuscrit.

Les deux annexes ajoutées présentent les méthodes dont la maîtrise représente une des particularités du laboratoire PMC : la microscopie AFM et la spectroscopie infrarouge. La spécificité de l'utilisation de cette spectroscopie en mode ATR et de la calibration quantitative qu'elle permet et qui a été réalisée au chapitre 3 est plus particulièrement précisée.

Annexe 1 : Microscopie à Force Atomique

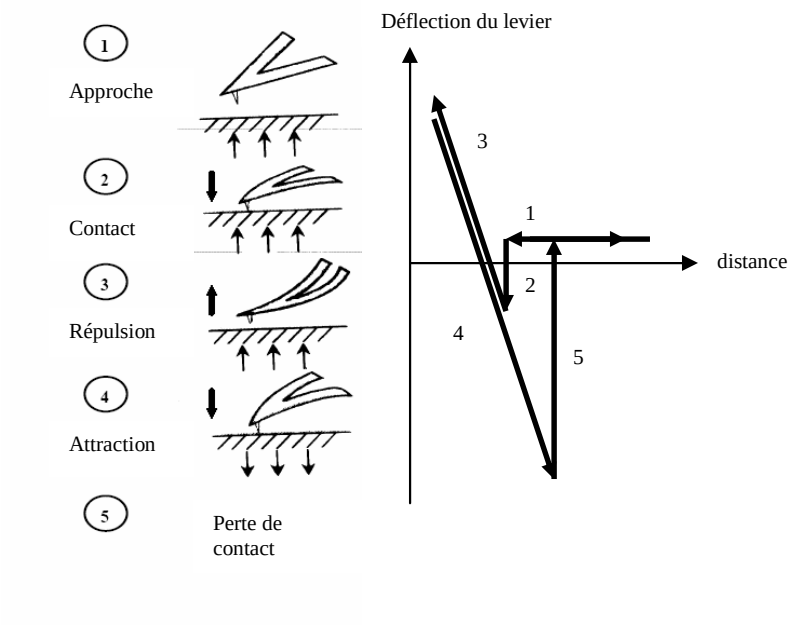
La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation structurale des surfaces. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La courbure du levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure de celui-ci, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis arrive sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux (annexe a). Les déplacements x, y et z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en x, y peut aller de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. La sensibilité en z atteint la fraction de nanomètre. Elle permet de mettre en évidence la planéité ou la rugosité de surfaces cristallines et dans certains cas, comme pour le silicium orienté (111), la présence d'une organisation en marches et terrasses.

Le microscope utilisé est un AFM Nanoscope (Digital Instruments) avec des pointes en nitrure de silicium Si_3N_4 ayant un rayon de courbure de 10 nm et une constante de raideur de 0,12 Nm^{-1}. Les surfaces sont imagées en mode topographique, ou « force constante ». Une boucle d'asservissement, ou contre-réaction, agit sur la céramique piézo-électrique en z pour maintenir la force entre la pointe et la surface constante. L'analyse de l'évolution de la contre-réaction permet de connaître la topographie de la surface.



Annexe a : Schéma général de fonctionnement d'un microscope à force atomique

D’un point de vue expérimental, après l’éventuel remplacement de la pointe AFM, la première étape consiste à placer, hors contact entre la pointe et la surface, le laser au niveau du levier utilisé pour l’imagerie, de façon à lire un signal maximum sur le détecteur. Après positionnement de l’échantillon, le détecteur est déplacé à l’aide de vis afin d’avoir le spot réfléchi du laser le plus au centre de l’écran possible. L’approche de la pointe (en réalité, c’est l’échantillon qui monte mais cela ne change pas le raisonnement) peut alors commencer, celle-ci étant programmée pour s’arrêter quand le contact semble établi.
Le contrôle de la réussite de cette étape est effectué par l’étude de la courbe de force (la pointe est descendue puis remontée rapidement afin de localiser verticalement la surface) obtenue une fois le contact supposé. Le bon fonctionnement de l’appareillage est assuré lorsque la courbe expérimentale est identique à la courbe théorique (annexe b). L’hydrophilicité de la surface peut être estimée par l’importance de l’adhésion de la pointe (témoin de la quantité d’eau présente en surface) lors de l’éloignement de la pointe (étape 4).



Annexe b : principe de l’approche de la pointe

Une zone carrée de la surface est alors balayée ligne par ligne, en maintenant la déflexion du levier à la valeur de consigne. La vitesse de balayage est de 1 Hz (une ligne par seconde). Le temps d’acquisition d’une image est d’environ 5 minutes. On obtient ainsi la topographie de la surface, dont la résolution dépend du rayon de courbure de la pointe utilisée (typiquement 10-50 nm) et de la taille du carré balayé (les images comportent au maximum 512×512 pixels).

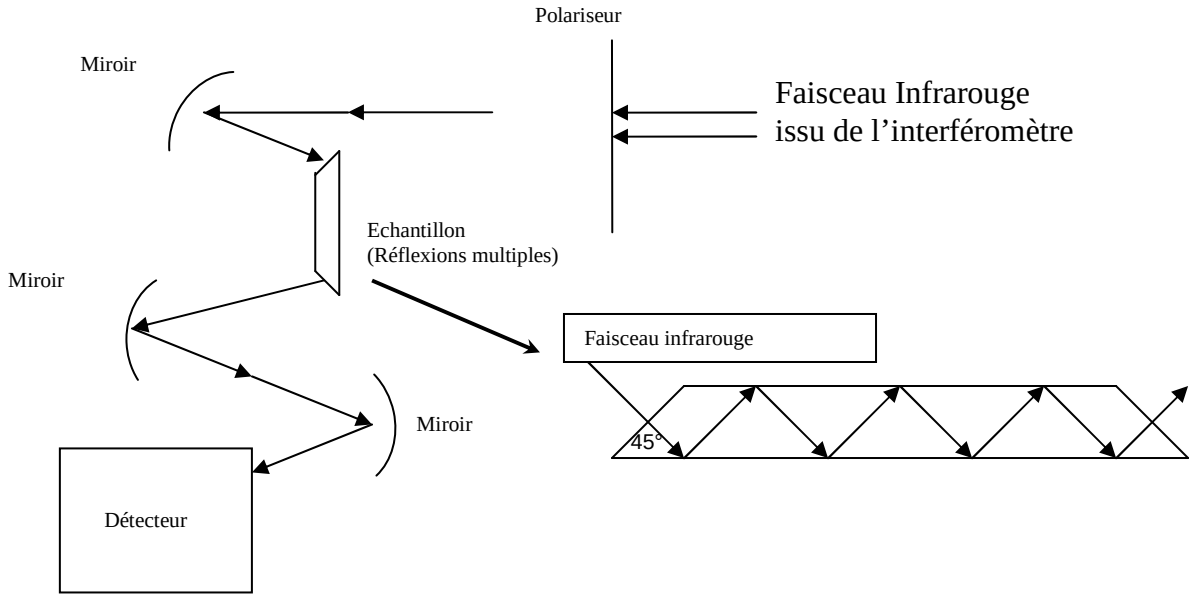
Les images obtenues en mode "force constante" sont ensuite traitées à l’aide du logiciel SPIP. Les images sont « aplaties » (l’échantillon n’est jamais exactement dans le même plan que le plan de balayage de la pointe) et la courbure provoquée par le déplacement de la pointe est corrigée (la pointe parcourt un arc de cercle : la luminosité n’est donc pas la même au centre et aux bords de l’image).

Annexe 2 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR (Attenuated Total Reflection)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier-Transform InfraRed Spectroscopy) est une méthode permettant de caractériser la nature chimique d'un matériau par la connaissance des liaisons chimiques présentes au sein de celui-ci. En effet, le principe de la spectroscopie infrarouge vibrationnelle repose sur l'excitation, par une onde électromagnétique polychromatique dans le domaine infrarouge (900-4000 cm^{-1}), des modes de vibration et de rotation des liaisons chimiques des molécules de l'échantillon. Chaque type de liaisons possède une fréquence de vibration propre. Lorsqu'une des longueurs d'onde apportées par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration des liaisons chimiques, ces dernières vont absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise à cette longueur d'onde.
Les spectres d'absorption sont obtenus à partir d'interférogrammes (enregistrement du signal en fonction de la différence de marche produite par l'interféromètre). Une opération mathématique, la transformée de Fourier de l'interférogramme, permet de restituer le spectre d'absorption infrarouge. A partir d'un spectre classique de transmission pour un échantillon volumique, l'absorbance, ou densité optique a, est reliée à la concentration des vibrateurs, les groupements chimiques, par la loi de Beer-Lambert $a = \varepsilon.l.C$ où ε est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, l l'épaisseur traversée en cm et C la concentration en $mol.L^{-1}$. Elle est déduite de l'intensité I du spectre étudié et de l'intensité I_0 d'un spectre référence par la relation $a = \ln(I_0/I)$. Les changements d'absorption observés permettent de connaître l'évolution (disparition ou apparition) des différents groupements chimiques présents.

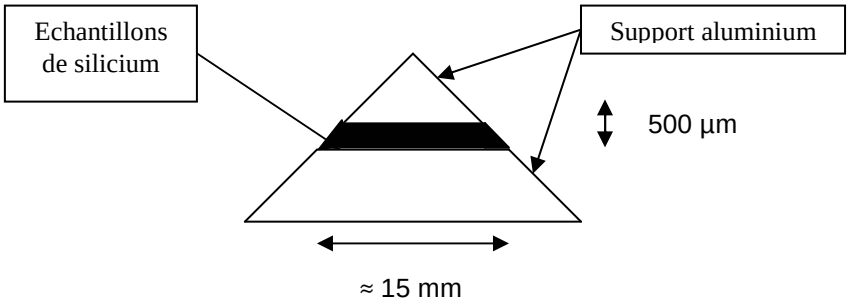
La spectroscopie de surface exige une sensibilité bien plus grande que la spectroscopie conventionnelle car le nombre de groupements chimiques est beaucoup plus faible sur 1 cm^2 de surface qu'au sein d'1 cm^3 de solution. La spectroscopie en mode ATR est une méthode permettant de réaliser des spectres infrarouges de molécules greffées en surface d'un matériau transparent à l'infrarouge avec une bonne sensibilité grâce à une amplification du signal associée aux réflexions multiples au sein de l'échantillon étudié. A cette fin, celui-ci doit avoir une forme particulière : celle d'un prisme (annexe c). Cela permet en effet au faisceau

infrarouge de réaliser un grand nombre de réflexions dans le cristal, lui permettant de visiter plusieurs fois l'interface et d'augmenter le signal utile.



Annexe c : Principe de fonctionnement du spectromètre IR en mode ATR (vues de dessus)

Afin de donner la forme prismatique particulière aux échantillons, des morceaux d'une tranche de silicium sont collés à la cire dans un support en aluminium (annexe d) puis polis en différentes étapes à l'aide de papiers abrasifs de 5 tailles de grains décroissantes puis de pâtes diamantées (tailles des grains de 3 à 1 µm.)



Annexe d: Polissage de l'échantillon de silicium

Comme il est précisé dans le rapport, une partie du prisme obtenu avec deux faces polies est volontairement dépolie, afin d'assurer une protection cathodique de la partie polie à l'aide de l'anode sacrificielle constituée de la partie dépolie.

Le détecteur du spectromètre infrarouge utilisé requiert une attention particulière. Etant un semi-conducteur (jonction p-n) de très petit gap (absorption dans la zone des grandes longueurs d'onde), il est conducteur à température ambiante, et doit être refroidi à chaque

utilisation à l'azote liquide (l'énergie thermique à l'ambiante étant suffisante pour franchir le gap). Le vase Dewar contenant le détecteur est pompé sous vide chaque semaine durant une douzaine d'heures afin d'assurer une isolation thermique maximale. Enfin, lors d'une mesure, le compartiment échantillon du spectromètre est purgé sous atmosphère d'azote afin de faire disparaître les traces d'eau et de CO_2 présents dans l'atmosphère ambiante et ne pas voir ces signaux parasites lors du tracé des rapports entre des spectres pris à différents moments.

Le nombre de réflexions N à l'intérieur du prisme est déterminé par le rapport entre la longueur de l'échantillon et son épaisseur. Dans les prismes utilisés, les grandeurs caractéristiques (L=14 mm, e= 500 µm et φ= 45°) donnent N= L/(e×tan (φ)) = 28. Cette donnée permet de connaître l'absorbance de l'interface pour chaque réflexion et donc de réaliser une calibration réellement quantitative des groupements étudiés. Celle-ci a été décrite pour les spectres enregistrés *ex situ* dans le travail de Faucheux *et al* [51].
La quantification *in situ* en milieu liquide utilisée pour la titration acido-basique des groupements COOH en surface présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit s'inspire de ce travail. Le détail de la quantification *in situ* est donné dans l'annexe dans l'article paru récemment sur cette partie du travail [150]. Il est repris ci-après.

L'absorption infrarouge d'une couche greffée peut être analysée en décrivant la couche comme une tranche d'épaisseur δ et de fonction diélectrique effective $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ à l'interface entre le solide d'indice de réfraction n_s (3,42 pour le silicium) et un milieu homogène d'indice de réfraction n_l (1,33 pour l'eau). L'absorbance peut alors être exprimée à la longueur d'onde λ en polarisation *s* et *p* (les formules sont toujours écrites pour une seule réflexion) [12].

$$a_s = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{1}{n_s \cos\varphi} I_y \varepsilon''_y \delta \qquad [A1]$$

$$a_p = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{1}{n_s \cos\varphi} \left(I_x \varepsilon''_x \delta + I_z \frac{n_l^4}{\varepsilon'^2_z + \varepsilon''^2_z} \varepsilon''_z \delta \right) \qquad [A2]$$

avec φ l'angle d'incidence du faisceau et I_x, I_y et I_z des coefficients (correspondant à l'intensité du champ dans les trois directions) dépendant uniquement de n_s, n_l et φ.
Pour n_s= 3,42 (silicium), n_l= 1,33 (eau) et φ= 48°, I_x= 1,75, I_y= 2,11 et I_z= 2,40. ε est un tenseur afin d'envisager la possibilité d'effets anisotropes dus à la configuration de l'adsorbat. Il est donc naturel de considérer que la concentration en surface des vibrateurs N est donnée

par $N = N_{//} + N_{\perp}$ avec $N_{//}$ le nombre équivalent de vibrateurs dont le dipôle dynamique est dans le plan de l'interface et $N_{\perp}$ le nombre équivalent de vibrateurs dont le dipôle dynamique est dans la direction *z*.

Afin de calibrer l'intensité de la bande $\nu_{as}COO^{-}$ nous mesurons, dans la même géométrie de réflexion interne totale, l'intensité de cette bande d'absorption dans une solution aqueuse contenant des ions carboxylates en concentrations variables mais connues. En pratique, des ions carboxylates avec de courtes chaînes carbonées (de 1 à 5 carbones) ont été choisis pour leurs solubilités dans l'eau. Dans les mesures de calibration, l'absorption infrarouge d'un liquide en géométrie ATR est enregistrée à l'interface entre le même solide et ce liquide d'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n_l + ik$. k est supposé suffisamment faible pour négliger la variation de la profondeur d de l'onde évanescente consécutive à l'absorption. En conséquence, l'absorption du liquide est donnée par :

$$a'_s = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{1}{n_s \cos} I_y 2n_l k \frac{d}{2} \qquad [A3]$$

$$a'_p = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{1}{n_s \cos}(I_x + I_z)2n_l k \frac{d}{2} \qquad [A4]$$

Pour obtenir la calibration désirée, des hypothèses doivent être faites pour relier ε et $\tilde{n}$. La réponse diélectrique à haute fréquence de la couche greffée est considérée isotrope et identique à celle du liquide (ce qui revient à dire $n_l \approx \sqrt{\varepsilon'_x} \approx \sqrt{\varepsilon'_y} \approx \sqrt{\varepsilon'_z}$). D'autre part, la constante de proportionnalité entre le coefficient d'absorption du mode C=O et la concentration du vibrateur est supposée identique dans la couche greffée et dans le liquide (même section efficace d'absorption). Physiquement, ces hypothèses reviennent à considérer que l'environnement des vibrateurs COO^{-} est similaire au sein d'une couche organique en contact avec un électrolyte et au sein du liquide, ce qui a été visé par l'utilisation des ions carboxylates pour simuler la couche. En notant C la concentration des vibrateurs, on obtient :

$$\frac{N_{\perp}/\delta}{C/3} = \frac{\varepsilon''_z}{2kn_l} \qquad [A5]$$

$$\frac{N_{//}/2\delta}{C/3} = \frac{\varepsilon''_x}{2kn_l} = \frac{\varepsilon''_y}{2kn_l} \qquad [A6]$$

Après des opérations mathématiques simples entre les précédentes équations pour relier l'absorbance de la couche ([A1] et [A2]) à celle de la solution d'ions carboxylates dans l'eau ([A3] et [A4]), on a :

$$N_{//} = \frac{a_s}{a'_s}\frac{C}{3}d = \frac{A_s}{A_s'}\frac{C}{3}d \qquad [A7]$$

$$N_{\perp} = \frac{I_y a_p \quad I_x a_s}{I_z a'_s}\frac{C}{3}\frac{d}{2} = \frac{I_y A_p \quad I_x A_s}{I_z A_s'}\frac{C}{3}\frac{d}{2} \qquad [A8]$$

Les équations [A7] et [A8] ont été étendues aux absorbances intégrées par réflection $A_{s,p}$ et $A'_{s,p}$, les paramètres peu variables I_x, I_y and I_z ainsi que la profondeur d ont été évalués au centre de la bande considérée.

Les spectres infrarouges typiques des ions carboxylates en solution aqueuse ainsi que la variation de l'absorbance des groupements COO^- en fonction de la concentration sont donnés sur les figures 3.3 et 3.4. La variation linéaire de l'intensité de la bande $\nu_{as}CO$ ainsi que le passage par l'origine de la droite assurent que la calibration n'est pas pénalisée par une adsorption spécifique en surface. En posant γ la pente de la droite, le fait que la même valeur de γ soit mesurée pour les solutions de butanoate et de pentanoate est une forte indication de l'indépendance de la section efficace d'absorption des groupements COO^- vis-à-vis de la longueur de la chaîne organique à partir de quatre carbones. Cela justifie l'utilisation de ces solutions pour calibrer des chaînes acides et mixtes greffées en surface du silicium.

Pour un coefficient $\gamma_s = A'_s/C = 3$ cm^{-1} mol^{-1} L ($\gamma_p = A'_p/C = 5{,}5$ cm^{-1}mol^{-1} L) et une profondeur $d = 0{,}474$ µm à 1550 cm^{-1}, la concentration en surface des groupements COO^- est donnée par (exprimée en cm^{-2} pour φ=48°):

$$N_{//} = (3{,}17\times10^{15})A_s \qquad [A9]$$

$$N_{\perp} = (6{,}60\times10^{14})\times \quad (2{,}11\times A_p - 1{,}75\times A_s) \qquad [A10]$$

Grâce à cette calibration, la concentration en surface correspondant aux composantes parallèles et perpendiculaires peut donc être déterminée pour chaque bande permettant la connaissance de la quantité totale de chaque espèce.

Références

1. *International Technology Roadmap for Semiconductors*. 2007.
2. Wagner, P., Nock, S., Spudich, J.A., Volkmuth, W.D., Chu, S., Cicero, R.L., Wade, C.P., Linford, M.R., and Chidsey, C.E.D., *Bioreactive Self-Assembled Monolayers on Hydrogen-Passivated Si(111) as a New Class of Atomically Flat Substrates for Biological Scanning Probe Microscopy.* Journal of Structural Biology, 1997. **119**(2): p. 189-201.
3. Buriak, J.M., *Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces.* Chemical Review, 2002. **102**(5): p. 1271-1308.
4. Wayner, D.D.M. and Wolkow, R.A., *Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces.* Journal of the Chemical Society- Perkin Transactions, 2002. **2**: p. 23 - 34.
5. Boukherroub, R., *Chemical reactivity of hydrogen-terminated crystalline silicon surfaces.* Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. **9**(1-2): p. 66-72.
6. Cai, W., Peck, J.R., van der Weide, D.W., and Hamers, R.J., *Direct electrical detection of hybridization at DNA-modified silicon surfaces.* Biosensors and Bioelectronics, 2004. **19**(9): p. 1013-1019.
7. Munford, M.L., Cortès, R., and Allongue, P., *The Preparation of Ideally Ordered Flat H-Si(111) Surfaces.* Sensors and materials, 2001. **13**(5): p. 259-269.
8. Weinberger, B.R., Peterson, G.G., Eschrich, T.C., and Krasinski, H.A., *Surface chemistry of HF passivated silicon: X-ray photoelectron and ion scattering spectroscopy results.* Journal of Applied Physics, 1986. **60**(9): p. 3232-3234.
9. Yablonovitch, E., Allara, D.L., Chang, C.C., Gmitter, T., and Bright, T.B., *Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces.* Physical Review Letters, 1986. **57**(2): p. 249-252.
10. Harrick, N.J. and Beckmann, K.H., *Characterization of Solid Surfaces, éd. par P.F. Kane et G.R. Larrabee*. 1974. 242-243.
11. Tardella, A. and Chazalviel, J.-N., *In situ chemical information at the semiconductor/electrolyte interface from infrared vibrational spectroscopy.* Applied Physics Letters, 1985. **47**(3): p. 334-336.
12. Chabal, Y.J., *Surface infrared spectroscopy.* Surface Science Reports, 1988. **8**(5-7): p. 211-357.
13. Chabal, Y.J., Higashi, G.S., Raghavachari, K., and Burrows, V.A., *Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology.* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989. **7**(3): p. 2104-2109.
14. Ubara, H., Imura, T., and Hiraki, A., *Formation of Si-H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiOx by HF treatment.* Solid State Communications, 1984. **50**(7): p. 673-675.
15. Trucks, G.W., Raghavachari, K., Higashi, G.S., and Chabal, Y.J., *Mechanism of HF etching of silicon surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation.* Physical Review Letters, 1990. **65**(4): p. 504-507.
16. Higashi, G.S., Chabal, Y.J., Trucks, G.W., and Raghavachari, K., *Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface.* Applied Physics Letters, 1990. **56**(7): p. 656-658.
17. Jakob, P. and Chabal, Y.J., *Chemical etching of vicinal Si(111): Dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions.* The Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(4): p. 2897-2909.

18. Jakob, P., Chabal, Y.J., Raghavachari, K., Becker, R.S., and Becker, A.J., *Kinetic model of the chemical etching of Si(111) surfaces by buffered HF solutions.* Surface Science, 1992. **275**(3): p. 407-413.
19. Raghavachari, K., Jakob, P., and Chabal, Y.J., *Step relaxation and surface stress at H-terminated vicinal Si(111).* Chemical Physics Letters, 1993. **206**(1-4): p. 156-160.
20. Jakob, P., Chabal, Y.J., Kuhnke, K., and Christman, S.B., *Monohydride structures on chemically prepared silicon surfaces.* Surface Science, 1994. **302**(1-2): p. 49-56.
21. Allongue, P., Kieling, V., and Gerischer, H., *Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in NH_4F.* Electrochimica Acta, 1995. **40**(10): p. 1353-1360.
22. Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Morin, S., Boukherroub, R., and Wayner, D.D.M., *The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH_4F revisited.* Electrochimica Acta, 2000. **45**(28): p. 4591-4598.
23. Huang, Y.-C., Flidr, J., Newton, T.A., and Hines, M.A., *Effects of Dynamic Step-Step Repulsion and Autocatalysis on the Morphology of Etched Si(111) Surfaces.* Physical Review Letters, 1998. **80**(20): p. 4462-4465.
24. Huang, Y.-C., Flidr, J., Newton, T.A., and Hines, M.A., *Dynamic repulsion of surface steps during step flow etching: Controlling surface roughness with chemistry.* The Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(12): p. 5025-5035.
25. Flidr, J., Huang, Y.-C., Newton, T.A., and Hines, M.A., *Extracting site-specific reaction rates from steady state surface morphologies: Kinetic Monte Carlo simulations of aqueous Si(111) etching.* The Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(13): p. 5542-5553.
26. Flidr, J., Huang, Y.-C., and Hines, M.A., *An atomistic mechanism for the production of two- and three-dimensional etch hillocks on Si(111) surfaces.* The Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(15): p. 6970-6981.
27. Kasparian, J., Elwenspoek, M., and Allongue, P., *Digital computation and in situ STM approach of silicon anisotropic etching.* Surface Science, 1997. **388**(1-3): p. 50-62.
28. Wade, C.P. and Chidsey, C.E.D., *Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111).* Applied Physics Letters, 1997. **71**(12): p. 1679-1681.
29. Fukidome, H. and Matsumura, M., *Electrochemical study of atomically flattening process of silicon surface in 40% NH4F solution.* Applied Surface Science, 1998. **130-132**: p. 146-150.
30. Timoshenko, V.Y., Rappich, J., and Dittrich, T., *Express characterization of indirect semiconductor surfaces by in situ photoluminescence during chemical and electrochemical treatments.* Applied Surface Science, 1998. **123-124**: p. 111-114.
31. Timoshenko, V.Y., Petrenko, A.B., Dittrich, T., Fussel, W., and Rappich, J., *Photoluminescence characterization of non-radiative defect density on silicon surfaces and interfaces at room temperature.* Thin Solid Films, 2000. **364**(1-2): p. 196-199.
32. Dittrich, T., Bitzer, T., Rada, T., Timoshenko, V.Y., and Rappich, J., *Non-radiative recombination at reconstructed Si surfaces.* Solid-State Electronics, 2002. **46**(11): p. 1863-1872.
33. Fellah, S., Teyssot, A., Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., Vigneron, J., and Etcheberry, A., *Kinetics of Electrochemical Derivatization of the Silicon Surface by Grignards.* Langmuir, 2002. **18**(15): p. 5851-5860.
34. Timoshenko, V.Y., Petrenko, A.B., Stolyarov, M.N., Dittrich, T., Fuessel, W., and Rappich, J., *Quantitative analysis of room temperature photoluminescence of c-Si wafers excited by short laser pulses.* Journal of Applied Physics, 1999. **85**(8): p. 4171-4175.

35. Madou, M.J., Loo, B.H., Frese, K.W., and Morrison, S.R., *Bulk and surface characterization of the silicon electrode.* Surface Science, 1981. **108**(1): p. 135-152.
36. de Mierry, P., Ballutaud, D., Aucouturier, M., and Etcheberry, A., *Effect of Surface Preparations on Electrical and Chemical Surface Properties of P-Type Silicon.* Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(9): p. 2966-2973.
37. Sze, S.M., *Physics of Semiconductor devices, 2nd edition.* John Wiley & Sons, New York, 1981.
38. Buriak, J.M., Stewart, M.P., Geders, T.W., Allen, M.J., Choi, H.C., Smith, J., Raftery, D., and Canham, L.T., *Lewis Acid Mediated Hydrosilylation on Porous Silicon Surfaces.* Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(49): p. 11491-11502.
39. Boukherroub, R., Morin, S., Bensebaa, F., and Wayner, D.D.M., *New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface.* Langmuir, 1999. **15**(11): p. 3831-3835.
40. Poghossian, A., Abouzar, M.H., Sakkari, M., Kassab, T., Han, Y., Ingebrandt, S., Offenhausser, A., and Schoning, M.J., *Field-effect sensors for monitoring the layer-by-layer adsorption of charged macromolecules.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **118**(1-2): p. 163-170.
41. Bocking, T., Wong, E.L.S., James, M., Watson, J.A., Brown, C.L., Chilcott, T.C., Barrow, K.D., and Coster, H.G.L., *Immobilization of dendrimers on Si-C linked carboxylic acid-terminated monolayers on silicon(111).* Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1857-1863.
42. Wei, F., Sun, B., Guo, Y., and Zhao, X.S., *Monitoring DNA hybridization on alkyl modified silicon surface through capacitance measurement.* Biosensors and Bioelectronics, 2003. **18**(9): p. 1157-1163.
43. Linford, M.R. and Chidsey, C.E.D., *Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces.* Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(26): p. 12631-12632.
44. Linford, M.R., Fenter, P., Eisenberger, P.M., and Chidsey, C.E.D., *Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon.* Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(11): p. 3145-3155.
45. Sieval, A.B., Vleeming, V., Zuilhof, H., and Sudholter, E.J.R., *An Improved Method for the Preparation of Organic Monolayers of 1-Alkenes on Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces.* Langmuir, 1999. **15**(23): p. 8288-8291.
46. Sieval, A.B., Demirel, A.L., Nissink, J.W.M., Linford, M.R., van der Maas, J.H., de Jeu, W.H., Zuilhof, H., and Sudhölter, E.J.R., *Highly Stable Si-C Linked Functionalized Monolayers on the Silicon (100) Surface.* Langmuir, 1998. **14**(7): p. 1759-1768.
47. Cicero, R.L., Linford, M.R., and Chidsey, C.E.D., *Photoreactivity of Unsaturated Compounds with Hydrogen-Terminated Silicon(111).* Langmuir, 2000. **16**(13): p. 5688-5695.
48. Effenberger, F., Götz, G., Bidlingmaier, B., and Wezstein, M., *Photoactivated Preparation and Patterning of Self-Assembled Monolayers with 1-Alkenes and Aldehydes on Silicon Hydride Surfaces.* Angewandte Chemie International Edition, 1998. **37**(18): p. 2462-2464.
49. A. B. Sieval, Linke, R., Zuilhof, H., and Sudhölter, E.J.R., *High-Quality Alkyl Monolayers on Silicon Surfaces.* Advanced Materials, 2000. **12**(19): p. 1457-1460.
50. Fidélis, A., Ozanam, F., and Chazalviel, J.-N., *Fully methylated, atomically flat (111) silicon surface.* Surface Science, 2000. **444**(1-3): p. L7-L10.
51. Faucheux, A., *Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/ diélectrique pour la microélectronique*. 2005, Thèse (Ecole Polytechnique).
52. Douarche, C., *Etude de l'adsorption de l'ADN simple brin et double brin aux interfaces.* . 2007, Thèse (Ecole Polytechnique).

53. Faucheux, A., Gouget-Laemmel, A.-C., Henry de Villeneuve, C., Boukherroub, R., Ozanam, F., Allongue, P., and Chazalviel, J.-N., *Well-Defined Carboxyl-Terminated Alkyl Monolayers Grafted onto H-Si(111): Packing Density from a Combined AFM and Quantitative IR Study.* Langmuir, 2006. **22**(1): p. 153-162.
54. Ward, R.N., Duffy, D.C., Davies, P.B., and Bain, C.D., *Sum-Frequency Spectroscopy of Surfactants Adsorbed at a Flat Hydrophobic Surface.* Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(34): p. 8536-8542.
55. Taga, K., Shimizu, I., Fukui, H., Jain, T.K., and Okabayashi, H., *Vibrational analysis of 3-chloropropylsilane.* Vibrational Spectroscopy, 1997. **14**(2): p. 229-237.
56. Durig, J.R., Pan, C., and Guirgis, G.A., *Spectra and structure of silicon containing compounds. XXXII. Raman and infrared spectra, conformational stability, vibrational assignment and ab initio calculations of n-propylsilane-d_0 and Si-d_3.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2003. **59**(5): p. 979-1002.
57. Guirgis, G.A., Nashed, Y.E., Tao, J., Powell, D.L., Gruodis, A., Aleksa, V., Nielsen, C.J., Klaeboe, P., and Durig, J.R., *Spectra and structure of silicon containing compounds. XXXI. Raman and infrared spectra, conformational stability, ab initio calculations, and vibrational assignment of ethyl bromosilane and ethyl bromosilane-Si-d_2.* Journal of Molecular Structure, 2002. **641**(2-3): p. 125-146.
58. Mohamed, T.A., Guirgis, G.A., Nashed, Y.E., and Durig, J.R., *Spectra and Structures of Silicon-Containing Compounds. Raman and Infrared Spectra, r_0 Structural Parameters, Vibrational Assignment, Barriers to Internal Rotation, and Ab Initio Calculations of Ethylsilane.* Structural Chemistry, 1998. **9**(4): p. 255-264.
59. Wallart, X., Henry de Villeneuve, C., and Allongue, P., *Truly Quantitative XPS Characterization of Organic Monolayers on Silicon: Study of Alkyl and Alkoxy Monolayers on H-Si(111).* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(21): p. 7871-7878.
60. Perring, M., Dutta, S., Arafat, S., Mitchell, M., Kenis, P.J.A., and Bowden, N.B., *Simple Methods for the Direct Assembly, Functionalization, and Patterning of Acid-Terminated Monolayers on Si(111).* Langmuir, 2005. **21**(23): p. 10537-10544.
61. Rohde, R.D., Agnew, H.D., Yeo, W.S., Bailey, R.C., and Heath, J.R., *A Non-Oxidative Approach toward Chemically and Electrochemically Functionalizing Si(111).* Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(29): p. 9518-9525.
62. Faucheux, A., Yang, F., Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Ozanam, F., and Chazalviel, J.-N., *Thermal decomposition of alkyl monolayers covalently grafted on (111) silicon.* Applied Physics Letters, 2006. **88**(19): p. 193123-3.
63. Segev, L., Salomon, A., Natan, A., Cahen, D., Kronik, L., Amy, F., Chan, C.K., and Kahn, A., *Electronic structure of Si(111)-bound alkyl monolayers: Theory and experiment.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2006. **74**(16): p. 165323-6.
64. Hunger, R., Jaegermann, W., Merson, A., Shapira, Y., Pettenkofer, C., and Rappich, J., *Electronic Structure of Methoxy-, Bromo-, and Nitrobenzene Grafted onto Si(111).* Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(31): p. 15432-15441.
65. Faber, E.J., Sparreboom, W., Groeneveld, W., de Smet, L.C.P.M., Bomer, J., Olthuis, W., Zuilhof, H., Sudhölter, E.J.R., Bergveld, P., and van den Berg, A., *pH Sensitivity of Si-C Linked Organic Monolayers on Crystalline Silicon Surfaces.* ChemPhysChem, 2007. **8**(1): p. 101-112.
66. Chazalviel, J.-N., *Coulomb Screening by Mobile Charges: Applications to Materials Science, Chemistry and Biology*. 1999: Birkhäuser.
67. Bocking, T., James, M., Coster, H.G.L., Chilcott, T.C., and Barrow, K.D., *Structural Characterization of Organic Multilayers on Silicon(111) Formed by Immobilization of*

Molecular Films on Functionalized Si-C Linked Monolayers. Langmuir, 2004. **20**(21): p. 9227-9235.
68. Moraillon, A., Gouget-Laemmel, A.-C., Ozanam, F., and Chazalviel, J.-N., *Amidation of Monolayers on Silicon in Physiological Buffers: A Quantitative IR Study.* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(18): p. 7158-7167.
69. Lin, Z., Strother, T., Cai, W., Cao, X., Smith, L.M., and Hamers, R.J., *DNA Attachment and Hybridization at the Silicon (100) Surface.* Langmuir, 2002. **18**(3): p. 788-796.
70. Holmes-Farley, S.R., Reamey, R.H., McCarthy, T.J., Deutch, J., and Whitesides, G.M., *Acid-base behavior of carboxylic acid groups covalently attached at the surface of polyethylene: The usefulness of contact angle in following the ionization of surface functionality.* Langmuir, 1985. **1**(6): p. 725-740.
71. Troughton, E.B., Bain, C.D., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., Allara, D.L., and Porter, M.D., *Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: structure, properties, and reactivity of constituent functional groups.* Langmuir, 1988. **4**(2): p. 365-385.
72. Bain, C.D. and Whitesides, G.M., *A study by contact angle of the acid-base behavior of monolayers containing .omega.-mercaptocarboxylic acids adsorbed on gold: an example of reactive spreading.* Langmuir, 1989. **5**(6): p. 1370-1378.
73. Wasserman, S.R., Tao, Y.T., and Whitesides, G.M., *Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates.* Langmuir, 1989. **5**(4): p. 1074-1087.
74. Liu, Y.J., Navasero, N.M., and Yu, H.Z., *Structure and Reactivity of Mixed Carboxy/ Alkyl Monolayers on Silicon: ATR-FTIR Spectroscopy and Contact Angle Titration.* Langmuir, 2004. **20**(10): p. 4039-4050.
75. Zhao, J., Luo, L., Yang, X., Wang, E., and Dong, S., *Determination of Surface pK_a of SAM Using an Electrochemical Titration Method.* Electroanalysis, 1999. **11**(15): p. 1108-1113.
76. Vezenov, D., Noy, A., Rozsnyai, L.F., and Lieber, C.M., *Force Titrations and Ionization State Sensitive Imaging of Functional Groups in Aqueous Solutions by Chemical Force Microscopy.* Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(8): p. 2006-2015.
77. Hu, K. and Bard, A.J., *Use of Atomic Force Microscopy for the Study of Surface Acid-Base Properties of Carboxylic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers.* Langmuir, 1997. **13**(19): p. 5114-5119.
78. Kakiuchi, T., Iida, M., Imabayashi, S.i., and Niki, K., *Double-Layer-Capacitance Titration of Self-Assembled Monolayers of Functionalized Alkanethiols on Au(111) Surface.* Langmuir, 2000. **16**(12): p. 5397-5401.
79. Creager, S.E. and Clarke, J., *Contact-Angle Titrations of Mixed .omega.-Mercaptoalkanoic Acid/Alkanethiol Monolayers on Gold. Reactive vs Nonreactive Spreading, and Chain Length Effects on Surface pKa Values.* Langmuir, 1994. **10**(10): p. 3675-3683.
80. Fears, K.P., Creager, S.E., and Latour, R.A., *Determination of the Surface pK of Carboxylic- and Amine-Terminated Alkanethiols Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy.* Langmuir, 2008. **24**(3): p. 837-843.
81. Tominaga, M., Maetsu, S., Kubo, A., and Taniguchi, I., *Nano-ordered topographical effects on dissociation of carboxylic acid terminated self-assembled monolayers adsorbed onto a gold surface.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007. **603**(2): p. 203-211.

82. Cheng, S.S., Scherson, D.A., and Sukenik, C.N., *In Situ Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of Carboxylate-Bearing, Siloxane-Anchored, Self-Assembled Monolayers: A Study of Carboxylate Reactivity and Acid-Base Properties.* Langmuir, 1995. **11**(4): p. 1190-1195.
83. Gershevitz, O. and Sukenik, C.N., *In Situ FTIR-ATR Analysis and Titration of Carboxylic Acid-Terminated SAMs.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(2): p. 482-483.
84. Gershevitz, O., Osnis, A., and Sukenik, C.N., *Interfacial chemistry on carboxylate-functionalized monolayer assemblies.* Israel Journal of Chemistry, 2005. **45**(3): p. 321-336.
85. Allongue, P., Costa-Kieling, V., and Gerischer, H., *Etching of Silicon in NaOH Solutions.* Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(4): p. 1009-1018.
86. Gorostiza, P., Henry de Villeneuve, C., Sun, Q.Y., Sanz, F., Wallart, X., Boukherroub, R., and Allongue, P., *Water Exclusion at the Nanometer Scale Provides Long-Term Passivation of Silicon (111) Grafted with Alkyl Monolayers.* Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(11): p. 5576-5585.
87. Kanicky, J.R. and Shah, D.O., *Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pK_a of Long-Chain Fatty Acids.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **256**(1): p. 201-207.
88. Kanicky, J.R. and Shah, D.O., *Effect of Premicellar Aggregation on the pK_a of Fatty Acid Soap Solutions.* Langmuir, 2003. **19**(6): p. 2034-2038.
89. Bockris, J.O.M. and Reddy, A.K.N., *Modern Electrochemistry*. Vol. 2, Chap. 7. 1970, New York: Plenum.
90. Fawcett, W.R., Fedurco, M., and Kovacova, Z., *Double Layer Effects at Molecular Films Containing Acid/Base Groups.* Langmuir, 1994. **10**(7): p. 2403-2408.
91. Molinero, V. and Calvo, E.J., *Electrostatic interactions at self assembled molecular films of charged thiols on gold.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **445**(1-2): p. 17-25.
92. Schweiss, R., Welzel, P.B., Werner, C., and Knoll, W., *Dissociation of Surface Functional Groups and Preferential Adsorption of Ions on Self-Assembled Monolayers Assessed by Streaming Potential and Streaming Current Measurements.* Langmuir, 2001. **17**(14): p. 4304-4311.
93. Gomes, W.P. and Cardon, F., *Electron energy levels in semiconductor electrochemistry.* Progress in Surface Science, 1982. **12**(2): p. 155-215.
94. Laibinis, P.E., Nuzzo, R.G., and Whitesides, G.M., *Structure of monolayers formed by coadsorption of two n-alkanethiols of different chain lengths on gold and its relation to wetting.* Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(12): p. 5097-5105.
95. Tielens, F., Costa, D., Humblot, V., and Pradier, C.M., *Characterization of w;-Functionalized Undecanethiol Mixed Self-Assembled Monolayers on Au(111): A Combined Polarization Modulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy/X-ray Photoelectron Spectroscopy/Periodic Density Functional Theory Study.* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(1): p. 182-190.
96. Boukherroub, R. and Wayner, D.D.M., *Controlled Functionalization and Multistep Chemical Manipulation of Covalently Modified Si(111) Surfaces.* Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(49): p. 11513-11515.
97. Mahan, G.D. and Lucas, A.A., *Collective vibrational modes of adsorbed CO.* The Journal of Chemical Physics, 1978. **68**(4): p. 1344-1348.
98. Crossley, A. and King, D.A., *Infrared spectra for CO isotopes chemisorbed on Pt (111): Evidence for strong absorbate coupling interactions.* Surface Science, 1977. **68**: p. 528-538.

99. Hammaker, R.M., Francis, S.A., and Eischens, R.P., *Infrared study of intermolecular interactions for carbon monoxide chemisorbed on platinum.* Spectrochimica Acta, 1965. **21**(7): p. 1295-1309.
100. Chang, S.C., Leung, L.W.H., and Weaver, M.J., *Comparisons between Coverage-Dependent Infrared Frequencies for Carbon-Monoxide Adsorbed on Ordered Pt(111), Pt(100), and Pt(110) in Electrochemical and Ultrahigh-Vacuum Environments.* Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(14): p. 5341-5345.
101. Strother, T., Cai, W., Zhao, X., Hamers, R.J., and Smith, L.M., *Synthesis and Characterization of DNA-Modified Silicon (111) Surfaces.* Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(6): p. 1205-1209.
102. Voicu, R., Boukherroub, R., Bartzoka, V., Ward, T., Wojtyk, J.T.C., and Wayner, D.D.M., *Formation, Characterization, and Chemistry of Undecanoic Acid-Terminated Silicon Surfaces: Patterning and Immobilization of DNA.* Langmuir, 2004. **20**(26): p. 11713-11720.
103. Fryxell, G.E., Rieke, P.C., Wood, L.L., Engelhard, M.H., Williford, R.E., Graff, G.L., Campbell, A.A., Wiacek, R.J., Lee, L., and Halverson, A., *Nucleophilic Displacements in Mixed Self-Assembled Monolayers.* Langmuir, 1996. **12**(21): p. 5064-5075.
104. Uosaki, K., Quayum, M.E., Nihonyanagi, S., and Kondo, T., *Decomposition Processes of an Organic Monolayer Formed on Si(111) via a Silicon-Carbon Bond Induced by Exposure to UV Irradiation or Ozone.* Langmuir, 2004. **20**(4): p. 1207-1212.
105. Davidson, M.R., Mitchell, S.A., and Bradley, R.H., *Surface studies of low molecular weight photolysis products from UV-ozone oxidised polystyrene.* Surface Science, 2005. **581**(2-3): p. 169-177.
106. Yu, Q., Kim, Y.J., and Ma, H., *Plasma treatment of diamond nanoparticles for dispersion improvement in water.* Applied Physics Letters, 2006. **88**(23): p. 231503-3.
107. Bruser, V., Heintze, M., Brandl, W., Marginean, G., and Bubert, H., *Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas.* Diamond and Related Materials, 2004. **13**(4-8): p. 1177-1181.
108. Chirila, V., Marginean, G., and Brandl, W., *Effect of the oxygen plasma treatment parameters on the carbon nanotubes surface properties.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 548-551.
109. Hwang, Y.J., Matthews, S., McCord, M., and Bourham, M., *Surface Modification of Organic Polymer Films Treated in Atmospheric Plasmas.* Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(7): p. C495-C501.
110. Médard, N., Soutif, J.C., and Poncin-Epaillard, F., *Characterization of CO_2 plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups.* Surface and Coatings Technology, 2002. **160**(2-3): p. 197-205.
111. Médard, N., Soutif, J.C., and Poncin-Epaillard, F., *CO_2, H_2O, and CO_2/H_2O Plasma Chemistry for Polyethylene Surface Modification.* Langmuir, 2002. **18**(6): p. 2246-2253.
112. Lehocky, M., Drnovska, H., Lapci'kova, B., Barros-Timmons, A.M., Trindade, T., Zembala, M., and Lapci'k, J.L.r., *Plasma surface modification of polyethylene.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **222**(1-3): p. 125-131.
113. Guruvenket, S., Rao, G.M., Komath, M., and Raichur, A.M., *Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene.* Applied Surface Science, 2004. **236**(1-4): p. 278-284.

114. De Geyter, N., Morent, R., and Leys, C., *Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy.* Surface and Interface Analysis, 2008. **40**(3-4): p. 608-611.
115. Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengernbre, L., and Payen, E., *Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces.* Surface and Interface Analysis, 2008. **40**(3-4): p. 597-600.
116. Tatoulian, M., Arefi-Khonsari, F., Shahidzadeh-Ahmadi, N., and Amouroux, J., *Comparison of the efficiency of N_2 and NH_3 plasma treatments to improve the adhesion of PP films to in situ deposited Al coatings. Study of ageing phenomena in terms of acid-base properties.* International Journal of Adhesion and Adhesives, 1995. **15**(3): p. 177-184.
117. France, R.M. and Short, R.D., *Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High-Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study.* Langmuir, 1998. **14**(17): p. 4827-4835.
118. Arefi-Khonsari, F., Kurdi, J., Tatoulian, M., and Amouroux, J., *On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals.* Surface and Coatings Technology, 2001. **142-144**: p. 437-448.
119. Huang, F., Wei, Q., Wang, X., and Xu, W., *Dynamic contact angles and morphology of PP fibres treated with plasma.* Polymer Testing, 2006. **25**(1): p. 22-27.
120. Raacke, J., Giza, M., and Grundmeier, G., *Combination of FTIR reflection absorption spectroscopy and work function measurement for in-situ studies of plasma modification of polymer and metal surfaces.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 280-283.
121. Elms, F.M. and George, G.A., *Plasma reactions of self-assembled monolayers to model oxygen atom effects on polymers.* Polymers for Advanced Technologies, 1998. **9**(1): p. 31-37.
122. Arefi-Khonsari, F., Tatoulian, M., Bretagnol, F., Bouloussa, O., and Rondelez, F., *Processing of polymers by plasma technologies.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 14-20.
123. Unger, W.E.S., Lippitz, A., Gross, T., Friedrich, J.F., Woll, C., and Nick, L., *The Use of Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Layers as a Model for the Assessment of Plasma Treatment and Metallization Effects on Polyolefins.* Langmuir, 1999. **15**(4): p. 1161-1166.
124. Delorme, N., Bardeau, J.-F., Bulou, A., and Poncin-Epaillard, F., *Controlled modification of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer by CO_2 plasma.* Thin Solid Films, 2006. **496**(2): p. 612-618.
125. Xue, C.Y. and Yang, K.L., *Chemical Modifications of Inert Organic Monolayers with Oxygen Plasma for Biosensor Applications.* Langmuir, 2007. **23**(10): p. 5831-5835.
126. Chazalviel, J.-N., da Fonseca, C., and Ozanam, F., *In Situ Infrared Study of the Oscillating Anodic Dissolution of Silicon in Fluoride Electrolytes.* Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(3): p. 964-973.
127. da Fonseca, C., Ozanam, F., and Chazalviel, J.-N., *In situ infrared characterisation of the interfacial oxide during the anodic dissolution of a silicon electrode in fluoride electrolytes.* Surface Science, 1996. **365**(1): p. 1-14.
128. Miyazaki, S., Nishimura, H., Fukuda, M., Ley, L., and Ristein, J., *Structure and electronic states of ultrathin SiO_2 thermally grown on Si(100) and Si(111) surfaces.* Applied Surface Science, 1997. **113-114**: p. 585-589.

129. Ozanam, F. and Chazalviel, J.-N., *In-situ infrared vibrational study of the early stages of silicon oxidation at the interface with a non-aqueous electrolyte.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1989. **269**(2): p. 251-266.
130. Fiona M. Elms, G.A.G., *Plasma reactions of self-assembled monolayers to model oxygen atom effects on polymers.* Polymers for Advanced Technologies, 1998. **9**(1): p. 31-37.
131. Normand, F., Granier, A., Leprince, P., Marec, J., Shi, M.K., and Clouet, F., *Polymer Treatment in the Flowing Afterglow of an Oxygen Microwave-Discharge - Active Species Profile Concentrations and Kinetics of the Functionalization.* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1995. **15**(2): p. 173-198.
132. Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., and Grasselli, J., G., *Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1991. 257.
133. Zhou, Z., Du, D., and Fu, A., *Structures and vibrational frequencies of pyruvic acid: density functional theory study.* Vibrational Spectroscopy, 2000. **23**(2): p. 181-186.
134. Reva, I.D., Stepanian, S.G., Adamowicz, L., and Fausto, R., *Combined FTIR Matrix Isolation and Ab Initio Studies of Pyruvic Acid: Proof for Existence of the Second Conformer*. Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(19): p. 4773-4780.
135. Roberson, G., Roberto, M., Verboncoeur, J., and Verdonck, P., *Global model simulations of low-pressure oxygen discharges.* Brazilian Journal of Physics, 2007. **37**: p. 457-465.
136. Misium, G.R., *Macroscopic Modeling of Oxygen Plasmas.* Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1990. **8**(3): p. 1642-1647.
137. Lee, C., Graves, D.B., Lieberman, M.A., and Hess, D.W., *Global Model of Plasma Chemistry in a High Density Oxygen Discharge*. Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(6): p. 1546-1555.
138. Shibata, M., Nakano, N., and Makabe, T., *Effect of $O_2(^1\Delta_g)$ on plasma structures in oxygen radio frequency discharges.* Journal of Applied Physics, 1996. **80**(11): p. 6142-6147.
139. Morscheidt, W., Hassouni, K., Bauduin, N., Arefi-Khonsari, F., and Amouroux, J., *On the Use of Global Kinetics Models for the Investigation of Energy Deposition and Chemistry in RF Argon–Oxygen Plasmas Working in the Torr Regime.* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. **23**(1): p. 117-140.
140. Morscheidt, W., *Modélisation d'un réacteur RF à couplage capacitif en mélange Ar-O_2 dans les conditions utilisées pour le procédé de dépôt par voie plasma d'oxyde d'étain*. 2002, Thèse (Paris 6).
141. Morscheidt, W., Hassouni, K., Arefi-Khonsari, F., and Amouroux, J., *Modelling and experimental study of an O_2/Ar/tetramethyltin discharge used for the deposition of transparent conductive thin tin oxide films.* Thin Solid Films, 2003. **427**(1-2): p. 219-224.
142. Tang, S. and Choi, H.S., *Comparison of Low- and Atmospheric-Pressure Radio Frequency Plasma Treatments on the Surface Modification of Poly(methyl methacrylate) Plates.* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(12): p. 4712-4718.
143. Patino, P., Hernandez, F.E., and Rondon, S., *Reactions of $O(^3P)$ with Secondary C-H Bonds of Saturated-Hydrocarbons in Nonequilibrium Plasmas.* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1995. **15**(2): p. 159-171.
144. Belmonte, T., Pintassilgo, C.D., Czerwiec, T., Henrion, G., Hody, V., Thiebaut, J.M., and Loureiro, J., *Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 26-30.
145. March, J., *Advanced Organic Chemistry (Reactions, Mechanisms and Structure) 4th Edition*. 1992: Wiley. p. 705.

146. Larson, B.J., Helgren, J.M., Manolache, S.O., Lau, A.Y., Lagally, M.G., and Denes, F.S., *Cold-plasma modification of oxide surfaces for covalent biomolecule attachment.* Biosensors and Bioelectronics, 2005. **21**(5): p. 796-801.
147. Holländer, A., Thome, J., Keusgen, M., Degener, I., and Klein, W., *Polymer surface chemistry for biologically active materials.* Applied Surface Science, 2004. **235**(1-2): p. 145-150.
148. Oehr, C., Müller, M., Elkin, B., Hegemann, D., and Vohrer, U., *Plasma grafting: a method to obtain monofunctional surfaces.* Surface and Coatings Technology, 1999. **116-119**: p. 25-35.
149. Swaraj, S., Oran, U., Lippitz, A., Friedrich, J.F., and Unger, W.E.S., *Study of influence of external plasma parameters on plasma polymerised films prepared from organic molecules (acrylic acid, allyl alcohol, allyl amine) using XPS and NEXAFS.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 494-497.
150. Aureau, D., Ozanam, F., Allongue, P., and Chazalviel, J.N., *The Titration of Carboxyl-Terminated Monolayers Revisited: In Situ Calibrated Fourier Transform Infrared Study of Well-Defined Monolayers on Silicon.* Langmuir, 2008. **24**(17): p. 9440-9448.