



HAL
open science

**Approche intégrée "Spectroscopies électroniques et
Calculs ab-initio d' états de coeur excités" des modes
d'adsorption de l'ammoniac et de diamines sur la surface
Si(001)-2 x1.**

Claire Mathieu

► **To cite this version:**

Claire Mathieu. Approche intégrée "Spectroscopies électroniques et Calculs ab-initio d' états de coeur excités" des modes d'adsorption de l'ammoniac et de diamines sur la surface Si(001)-2 x1.. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . tel-00796706

HAL Id: tel-00796706

<https://theses.hal.science/tel-00796706>

Submitted on 4 Mar 2013

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.

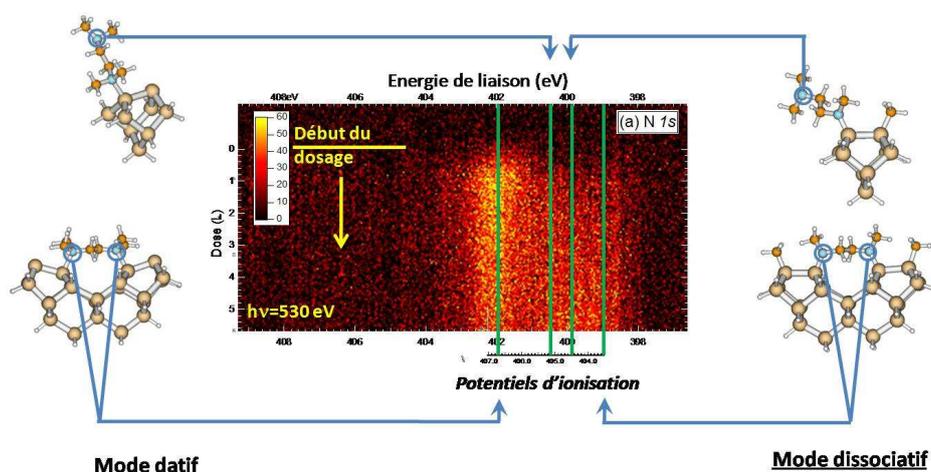
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
Spécialité : Chimie Physique et Analytique de Paris Centre.

Présentée par
Claire Mathieu

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Approche intégrée "Spectroscopies électroniques et Calculs ab-initio d'états de cœur excités" des modes d'adsorption de l'ammoniac et de diamines sur la surface Si(001)-2×1.



soutenue le 25 Septembre 2009
devant le jury composé de :

Mme Maria Novella PIANCASTELLI
M. Jean-François PAUL
M. Patrick CHAQUIN
M. Serge PALACIN
M. Fausto SIROTTI
M. Stéphane CARNIATO
M. François ROCHET
M. Jean-Jacques GALLET

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse
Invité

Je tiens tout d'abord à remercier Alain DUBOIS, directeur du Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant ces trois ans, et pour m'avoir donné les moyens de partir de si nombreuses fois à l'étranger. Je le remercie également pour son soutien tout au long de ma thèse.

Je suis très reconnaissante envers Maria-Novella PIANCASTELLI et Jean-Francois PAUL pour l'intérêt qu'ils ont montré en acceptant d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Serge PALACIN, Patrick CHAQUIN, Fausto SIROTTI, Stéphane CARNIATO, François ROCHET et Jean-Jacques GALLET d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens ensuite à remercier mes deux directeurs de thèse, François ROCHET et Stéphane CARNIATO pour cette formidable expérience, aussi bien professionnelle que personnelle, pendant laquelle j'ai apprécié discuter et travailler avec eux. Je les remercie pour leurs explications et conseils qui m'ont permis d'accomplir ce long, mais passionnant travail qu'est la thèse. Je les remercie enfin de m'avoir permis de la passer dans d'excellentes conditions.

Je voudrais ensuite remercier Jean-Jacques GALLET et Fabrice BOURNEL pour leurs conseils, les longues heures sur synchrotron où nous avons pu avoir de longues discussions scientifiques mais également culturelles à toutes les heures de la journée et de la nuit. Je les remercie pour leur soutien et leur encouragement pendant ces trois années et regrette qu'il n'y ait plus d'autres expériences synchrotrons (ou autres) pour parfaire mes connaissances.

Je voudrais également remercier Ulrich KOLHER de l'université de Bochum, pour m'avoir permis de faire des expériences en microscopie à effet tunnel au sein de son laboratoire. Je remercie Ralf FUNKE et Martin KNEPPE, qui m'ont aidé lors de ces expériences. Je tiens aussi à remercier Stefan KUBSKY pour les expériences STM menées dans son laboratoire (Laboratoire des Surfaces à SOLEIL) et pour m'avoir accompagné lors de mes déplacements en Allemagne.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à l'équipe de la ligne TEMPO à SOLEIL : Fausto SIROTTI, Mathieu SILLY, Christian CHAUVET pour leurs conseils et leur gentillesse lors de mes expériences. Je voudrais également remercier Maria-Novella PIANCASTELLI et Franz de la ligne I511-1 à MAX LAB et Elena MAGNANO et Federica BONDINO, de la ligne BACH à ELETTRA, pour leur aide lors des nombreuses expériences réalisées sur leur ligne de lumière.

Je voudrais ensuite remercier l'équipe du troisième étage de m'avoir si gentiment accueilli : merci à Alfred MAQUET de m'avoir protégé des deux chercheurs du fond, merci à Richard

TAIEB d'avoir surveillé avec soin l'avancement de mon manuscrit de thèse et d'avoir passé tant d'heures avec mes nombreux ordinateurs (le chat noir s'en est finalement sorti), merci à Jérémie CAILLAT pour sa patience et son soutien tout au long de cette aventure. Enfin merci à Nicolas SISOURAT pour m'avoir si souvent aidé lors de ma thèse (calculs, bugs informatiques, TP, LATEX, et j'en passe) et m'avoir si gentiment ouvert son bureau.

N'oublions pas tout le personnel du laboratoire qui m'a si chaleureusement accueilli, ainsi que les doctorants, post-doc et stagiaires que j'ai croisé lors de ma thèse; les réunions de thésards étaient enrichissantes et permettaient des débats souvent intéressants : il faut qu'elles perdurent ! Je remercie donc Nicolas, Hélène, Romain, Jérôme P., Cécilia, Grégory, Jérôme L., XuXu, Lara pour ces réunions in-situ et ex-situ.

Enfin, je voudrais remercier mes proches, notamment Fréd, Cécile, Anne-Marie, Thierry et Marc, qui m'ont épaulé et soutenu durant trois années, tout particulièrement dans les six derniers mois de ce voyage intellectuel.

Table des matières

Table des matières	4
Introduction	9
I Méthodes expérimentales	15
1 La spectroscopie de photoélectron	17
1.1 Principe de base	17
1.2 Phénoménologie de la photoémission dans un solide	18
1.3 Mesures des spectres de niveaux de cœur	20
1.3.1 Etude de la position des pics	20
1.3.2 Intensité des pics de photoémission	23
1.3.3 Forme des pics de photoémission	23
1.3.4 Traitement numérique des spectres XPS	24
1.3.5 Etude quantitative	25
2 La spectroscopie d'absorption X NEXAFS	27
2.1 Principe de la spectroscopie NEXAFS	28
2.2 Dépendance angulaire des intensités des pics	29
2.3 Techniques d'acquisition des spectres d'absorption	31
2.4 Analyse des spectres NEXAFS	33
3 Calcul de structures électroniques	35
3.1 Calculs des énergies de liaison des niveaux de cœur	35
3.1.1 Introduction	35
3.1.2 Choix des méthodes : Δ SCF(HF)/ Δ KS(DFT)	35
3.2 Méthode <i>ab-initio</i>	36
3.2.1 Approche Hartree-Fock	36

3.2.2	Approche LCAO	38
3.3	Méthode de la fonctionnelle de la densité	40
3.3.1	Approche de Thomas-Fermi	41
3.3.2	La méthode de Kohn-Sham	41
3.3.3	Les principales approximations utilisées en DFT	43
3.4	Calcul d'un état excité ou ionisé en couche interne	44
3.4.1	Approximation de Koopmans	44
3.4.2	Approche Δ SCF	45
3.4.3	Approche u-GTS/ Δ KS	48
3.5	Choix des bases	50
3.5.1	Base utilisée dans ce travail	53
3.5.2	Optimisation de bases 6-31G* pour des configurations $1s^1 2s^2 2p^n$ ($n=1,5$)	54
3.5.3	Méthode Monte-Carlo/recuit simulé	54
3.5.4	Effet de corrélation	57
3.6	Spectroscopie d'absorption X : simulation de spectres NEXAFS	59
3.6.1	L'approche STEX/HF	60
3.6.2	L'approche DFT	62
3.6.3	Simulation du continuum	63
3.6.4	Prise en compte de l'état de spin	63
3.7	Modélisation de la surface Si(001)	64

II Adsorption de l'ammoniac et de diamines sur la surface Si(001)- 2×1 67

4	La surface de silicium Si(001)-2×1 69
4.1	Reconstruction de surface 69
4.2	Les surfaces nominale et vicinale 71
4.3	Effet de surface et du dopage 72
4.4	Préparation des surfaces 74
4.5	Caractérisation de la surface par XPS 74
4.6	Réactivité de la surface 76
4.6.1	Le dimère de silicium 76
4.6.2	Sélectivité des modes d'adsorption 77
5	Adsorption de l'ammoniac sur silicium Si(001)-2×1 79
5.1	Etat de l'art pour l'étude de l'ammoniac sur Si(001) 80

5.1.1	Modes d'adsorption de l'ammoniac sur la surface Si(001)	80
5.1.2	Sites d'adsorption	82
5.2	Etude XPS haute résolution	85
5.2.1	Spectre XPS du niveau Si $2p$	85
5.2.2	Spectre XPS du niveau N $1s$	86
5.3	Etude par Absorption X	93
5.3.1	Spectres NEXAFS au seuil N $1s$	93
5.3.2	Comparaison entre la structure électronique de Si-NH ₂ et NH ₃	95
5.3.3	Effet de la liaison hydrogène	96
5.3.4	Simulation théorique des spectres NEXAFS au seuil N $1s$	97
5.3.5	Comparaison des spectres NEXAFS simulés avec les spectres expérimentaux	98
5.4	Conclusion	99
6	Potentiers d'ionisation I N $1s$ et C $1s$ d'amines adsorbées sur Si(001)	101
6.1	Cas des molécules isolées	103
6.1.1	Effet de la longueur de la chaîne aliphatique	103
6.1.2	Effet de la substitution des atomes d'hydrogène, portés par la fonction amine, par des groupements méthyles et éthyles	104
6.2	Effet de la taille des clusters	104
6.3	Greffage en mode dissociatif sur Si(001)	105
6.4	Greffage par voie dative sur Si(001)	107
6.4.1	Effet de la longueur de la chaîne aliphatique	107
6.4.2	Effet de la substitution des atomes d'hydrogène, portés par la fonction amine, par des groupements méthyles et éthyles	112
6.4.3	Cas des liaisons bidentates	113
6.4.4	Effet du silicium en position haute	114
6.4.5	Effet de la chimie de la surface : amines sur Ge(001)	117
6.5	Synthèse des données utiles à l'exploitation des spectres expérimentaux	119
6.5.1	Construction du spectre de l'EDA greffé sur Si(001)	120
6.5.2	Cas du DAB et du TMEDA	121
6.6	Conclusion	122
7	Réactivité de diamines sur la surface Si(001)	125
7.1	Cas dissociatif	125
7.1.1	Etude des spectres de photoémission	126
7.1.2	Effet du substrat	132
7.2	Cas datif	133

7.2.1	Etudes des spectres de photoémission	133
7.2.2	Caractérisation par STM	136
7.3	Organisation de la surface	139
7.3.1	Cas de l'EDA	139
7.3.2	Cas du DAB	142
7.4	Conclusion	144
8	Evolution de la liaison chimique, effet de dose	147
8.1	Effet de la dose	147
8.1.1	Analyse d'un dosage séquentiel	147
8.1.2	Etude de spectres XPS en temps réel	154
8.2	Effet du faisceau	160
8.2.1	Détérioration de la molécule TMEDA sous faisceau	160
8.2.2	Détérioration de la molécule en fonction du courant échantillon	161
8.2.3	Effets combinés de la dose d'exposition et de l'irradiation	162
8.3	Scénarii possibles de l'évolution des modes d'adsorption	164
8.4	Conclusion	167
	Conclusion	169

Introduction

La deuxième moitié du XX^{ème} et le début du XXI^{ème} siècle ont été marqués par de grands progrès dans les domaines de l'électronique, des technologies de communication et de la technologie des capteurs. Des efforts importants ont été effectués pour comprendre les principes fondamentaux conduisant à la conception de dispositifs toujours plus rapides et compacts, fabriqués à partir de matériaux fonctionnels innovants. L'électronique moléculaire, qui consiste à utiliser les molécules, le plus souvent organiques, pour exécuter des fonctions équivalentes à celles des transistors, des diodes, des commutateurs et autres composants, ouvre de nouvelles perspectives, en repoussant la limite physique des composants actuels. C'est pourquoi, il est souhaitable que les nouveaux matériaux pour l'électronique, en particulier les systèmes organiques (adsorbats, solides moléculaires ou polymères) puissent être intégrés sur des substrats de silicium, qui demeure néanmoins le matériau de base de l'électronique. Deux articles de revues, l'un écrit par Waltenburg *et al.* [1] et l'autre par Yoshinobu *et al.* [2], ont marqué la naissance officielle de la chimie de la surface de silicium. Dans la dernière décennie, l'attention s'est principalement portée sur la réactivité de groupements fonctionnels de la chimie organique (alcools, alcènes, alcynes, nitriles, amines, etc.), éventuellement conjugués, avec la surface propre de silicium Si(001) dimérisée (surface d'intérêt technologique), dans des conditions de préparation compatibles avec l'ultra-haut vide [3] (réactions à basse pression : $\sim 10^{-8}$ mbar). Après s'être intéressés au greffage bidimensionnel de monocouches organiques, les chimistes et chercheurs en science des matériaux portent aujourd'hui plus spécifiquement leur attention sur deux directions : (i) la polymérisation perpendiculaire à la surface par réactions chimiques successives (Molecular Layer Deposition ou MLD [3]) et (ii) les constructions supramoléculaires et la croissance cristalline contrôlée des solides moléculaires sur une surface de Si(001) modifiée. Ces recherches sont stimulées par la possibilité de construire des dispositifs électroniques innovants sur des substrats silicium : réalisation de nanocomposants moléculaires [4], de diodes [5], de transistors à effet de champ (FET pour Field Effect Transistor) [6], éventuellement sensibles aux modifications environnementales (détecteurs de molécules d'intérêt biologique [7], capteurs de gaz, etc.).

De nombreuses techniques permettent de caractériser l'adsorption de molécules organiques

sur la surface de silicium. Les techniques spectroscopiques permettent d'identifier les espèces chimiques, par l'analyse des niveaux électroniques et vibrationnels. La spectroscopie de photo-électrons excités par rayons X (XPS), largement utilisée au cours de ce travail de thèse, permet d'étudier la structure électronique d'atomes ou de molécules présents à la surface des solides. Sa sensibilité à la surface est renforcée par l'utilisation du rayonnement synchrotron. En la combinant avec la spectroscopie d'absorption X (NEXAFS) qui sonde les orbitales électroniques inoccupées, modulées par la section efficace d'absorption, et la microscopie à effet tunnel (STM), qui permet de distinguer les espèces chimiquement équivalentes, on dispose d'outils de recherche de pointe pour l'étude d'adsorbats sur une surface. La combinaison de ces techniques permet une meilleure compréhension des phénomènes de surface. Néanmoins, l'interprétation fine des données expérimentales nécessite le recours à des calculs DFT de structures électroniques d'adsorbats, pour confirmer ou infirmer les hypothèses avancées. C'est pourquoi, nous avons pris le parti de présenter un travail de thèse qui combine l'aspect théorique et expérimental.

Afin d'établir une hiérarchie de réactivité des groupements chimiques pour contrôler les modes d'adsorption des molécules organiques sur la surface de silicium Si(001), notre équipe s'est engagée dans l'étude comparative de l'adsorption de molécules présentant des similarités fonctionnelles sur Si(001). Sur la base de travaux précédents, nous avons à présent bien compris les réactions de nitriles sur Si(001) [8–11]. En effet, l'acétonitrile ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$), malgré son apparente simplicité, conduit à de nombreux modes d'adsorption, lorsque cette molécule se chimisorbe sur la surface Si(001)- 2×1 (figure 1).

Les mesures XPS et NEXAFS combinées à des calculs DFT de structure électronique, effectués par notre équipe en 2005, ont permis de mettre en évidence deux modes d'adsorption [8]. Le premier mode d'adsorption identifié comporte un fragment $\text{C}=\text{N}$ (modèles A et A' de la figure 1). La spectroscopie NEXAFS prouve l'existence d'un second mode d'adsorption contenant un fragment $\text{C}\equiv\text{N}$ libre, non lié à la surface (modèle B de la figure 1). La troisième structure NEXAFS, notée X, n'a pu être clairement identifiée.

Une étude postérieure, menée sur le même système par Schwartz *et al.*, par spectroscopie infra rouge (FTIR) et XPS, a apporté des informations complémentaires [12]. Elle a confirmé l'existence des modèles de type A (ou A'). La spectroscopie FTIR les a conduit à proposer une espèce de type ketenimine ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$). Schwartz *et al.* ont alors proposé les modèles D et D', pour lequel l'axe CCN de la molécule adsorbée est parallèle à celui de l'axe des dimères. Toutefois, il était légitime de s'interroger sur la stabilité de deux liaisons doubles cumulées "vrillées", puisque l'attachement à la surface de silicium implique que les deux systèmes π ne soient plus orthogonaux. A ces deux modèles nous avons ajouté une ketenimine adsorbée sur un dimère de silicium après rupture de la liaison Si-Si, comme présenté sur la figure 1 D". L'absence d'une espèce $\text{C}\equiv\text{N}$ est surprenante. Cependant, cette contradiction entre les spectres

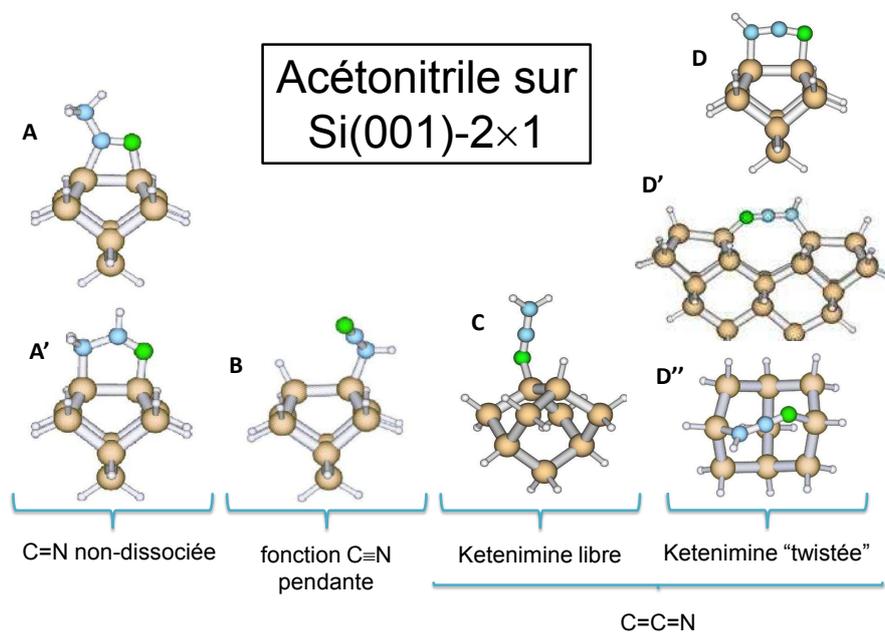


FIGURE 1 – Modes d'adsorption envisagés de l'acétonitrile sur Si(001).

NEXAFS et les données obtenues en FTIR n'est pas nouvelle. Dans le cas de l'acrylonitrile et de l'allylcyanide [11], notre équipe a déjà mis en évidence la présence d'un fragment $C\equiv N$, alors qu'aucune présence de cette espèce n'était observée en FTIR [13].

Par de nouveaux calculs DFT d'états excités et d'états ionisés, combinés avec des calculs d'intensité et de fréquences de vibration IR [14], nous avons pu confirmer la nature de l'espèce X, attribuée à une espèce ketenimine, comme l'avait proposée Schwartz *et al.* [12]. Ainsi, la réinterprétation théorique des données NEXAFS, XPS et FTIR, conclut-elle à la présence d'espèces $C=N$, $C\equiv N$ et d'une ketenimine "twistée", dans les mêmes proportions, après adsorption de l'acétonitrile sur la surface Si(001). Dans ce contexte, la complémentarité des techniques utilisées, couplées avec des calculs DFT, ont permis d'interpréter l'ensemble des résultats.

Les conclusions de l'étude sur les nitriles montrent qu'il existe, non seulement différentes interactions entre orbitales π , mais aussi des interactions avec des doublets libres. Il semble logique, après s'être intéressé à la réactivité des molécules contenant un atome d'azote, de se pencher précisément sur les possibles réactions avec des doublets libres. Le travail mené au cours de cette thèse a donc principalement porté sur les amines. Les molécules azotées, telles que l'ammoniac ou les amines, possèdent un doublet non-liant, qui leur confère un caractère basique.

Le dimère de silicium a un caractère zwitterionique, et peut être impliqué dans des réactions de type acide/base. Le doublet non-liant de l'azote peut entraîner une attaque nucléophile de l'azote sur le silicium appauvri en électrons (figure 2 (a)), en formant une liaison covalente de coordination (liaison dative) entre l'atome de silicium et celui d'azote, dont la charge formelle devient +1 (figure 2 (b)).

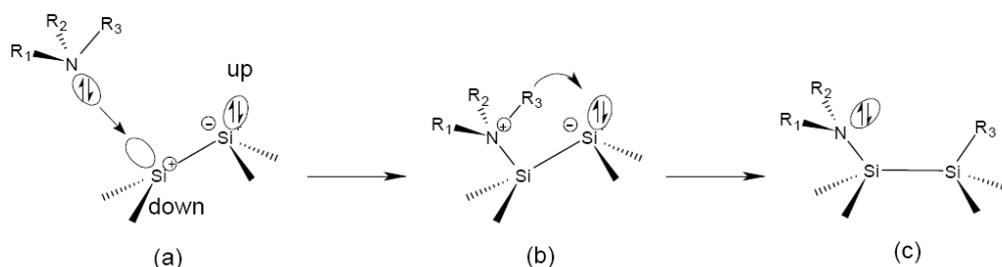


FIGURE 2 – Réaction d'une amine avec le dimère de silicium zwitterionique : (a) Attaque nucléophile du doublet non-liant de l'azote sur l'atome de silicium électrophile, (b) formation d'une liaison dative, (c) dissociation de l'amine après rupture d'une liaison N-R_x.

Par souci de clarté, nous ferons le choix de nommer *liaison dative* la liaison covalente de coordination, et *liaison covalente (ou dissociée)* la liaison formée après dissociation de la molécule, via rupture d'une liaison N-X (X=C ou H). Il est généralement admis qu'une amine tertiaire peut rester bloquée en liaison dative [15–18], jusqu'à température ambiante, tandis que les amines primaires et secondaires, se dissocient après rupture d'une liaison N-H (figure 2 (c)) [19]. Les molécules étudiées dans ce travail expérimental sont l'ammoniac, deux diamines primaires (l'éthylènediamine et le diaminobutane) et une diamine tertiaire (N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine), présentées sur la figure 3.

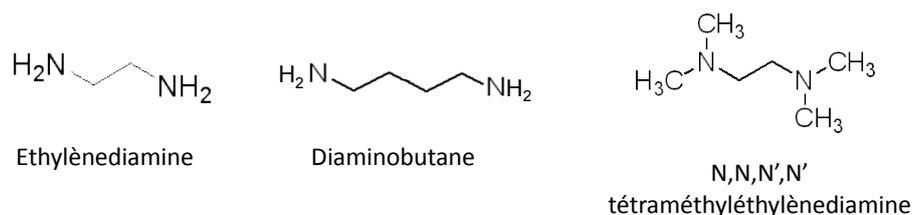


FIGURE 3 – Diamines étudiées lors de cette thèse.

Le manuscrit comporte deux parties. La première décrit brièvement les techniques utilisées : les spectroscopies XPS (chapitre 1) et NEXAFS (chapitre 2), puis les calculs de structure électronique (chapitre 3). La seconde partie, qui est consacrée aux résultats expérimentaux, se subdivise en cinq chapitres.

Le chapitre 4 présente brièvement le substrat que nous avons utilisé, c'est-à-dire la surface Si(001), reconstruite 2×1 .

Le chapitre 5 porte sur l'étude de l'ammoniac sur la surface Si(001). Cette molécule, chimiquement plus simple, peut servir de modèle et permet d'acquérir de nombreuses informations sur les modes d'adsorption possibles des diamines sur cette même surface.

Le chapitre 6 est centré sur des calculs DFT de potentiels d'ionisation (PI), pour diverses amines. Ils permettent d'évaluer, en particulier, l'influence de l'environnement chimique de l'amine (effet de la longueur de la chaîne aliphatique, substitution d'atomes d'hydrogène par des groupements méthyles ou éthyles sur la fonction amine,...), sur les PI des niveaux de cœur C 1s et N 1s.

Le chapitre 7 présente les données spectroscopiques, obtenues sur les diamines. Nous avons volontairement séparé les cas pour lesquels l'adsorption est dissociative des cas de greffage par liaison dative. La combinaison des données spectroscopiques et des images STM permet d'accéder à des informations sur l'organisation probable de la surface à saturation. Ces données sont systématiquement comparées aux résultats des calculs DFT, réunis dans le chapitre 6.

Le chapitre 8 propose une analyse de l'influence de certains paramètres expérimentaux (dosage moléculaire, dose d'irradiation par le rayonnement synchrotron), sur l'évolution des modes d'adsorption du TMEDA sur Si(001).

Première partie

Méthodes expérimentales

Chapitre 1

La spectroscopie de photoélectron

La spectroscopie de photoélectron est une technique très utilisée pour l'étude d'adsorbats sur des surfaces, car elle est sensible à la chimie de ces surfaces. L'étude des énergies de liaison permet une analyse élémentaire ainsi que l'obtention d'informations sur la structure électronique et sur l'environnement chimique de l'élément considéré. En sondant la densité d'états des niveaux d'énergie occupés, il est aussi possible d'avoir des informations semi-quantitatives. L'utilisation d'une source d'énergie accordable permet de travailler dans des conditions de grande sensibilité à la surface. C'est pourquoi, l'utilisation du rayonnement synchrotron s'avère être un outil puissant pour des études de surface.

1.1 Principe de base

Lorsqu'un système est irradié par un photon, possédant une énergie allant de l'ultra-violet (U.V.) aux rayons X durs, la probabilité d'arracher un électron est régie par la section efficace de photo-ionisation. Ce phénomène (absorption d'un quanta de lumière et émission d'un photoélectron) correspond au processus photoélectrique, décrit par Einstein en 1905. Le principe de la spectroscopie de photoémission repose sur l'analyse de l'énergie cinétique du photoélectron arraché à l'échantillon (figure 1.1).

En fonction du domaine d'énergie, deux types de spectroscopies sont distingués : la photoémission dans l'ultra-violet (UPS pour Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) qui permet d'éjecter un électron de valence, et la photoémission par rayons X (XPS pour X-Ray Photoemission Spectroscopy) permettant également de sonder les électrons des niveaux de cœur.

La mesure de l'énergie cinétique du photoélectron permet de déterminer l'énergie de liaison du niveau de cœur duquel cet électron est issu, grâce à la loi de conservation de l'énergie :

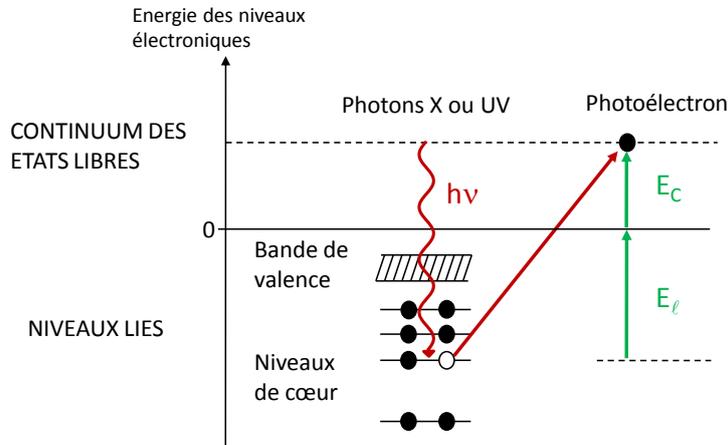


FIGURE 1.1 – Principe de la spectroscopie de photoélectrons.

$$h\nu = E_c + E_\ell \quad (1.1)$$

où E_c représente l'énergie cinétique et E_ℓ , l'énergie de liaison. L'énergie de liaison est spécifique à un atome et dépend de son environnement chimique. L'utilisation de cette technique pour l'analyse chimique est à l'origine de la dénomination ESCA (pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

1.2 Phénoménologie de la photoémission dans un solide

Le processus de photoémission dans le solide peut être décrit en trois étapes :

a) Ionisation d'un atome par un photon

Après absorption d'un photon d'énergie suffisante, un atome peut être ionisé et un électron promu d'un niveau lié vers un niveau libre. La probabilité de transition est proportionnelle à la section efficace de photo-ionisation, qui dépend de l'énergie du photon incident et de l'atome duquel l'électron est arraché.

b) Transport du photoélectron vers la surface

Le photoélectron peut subir diverses interactions avant de sortir de la surface (figure 1.2 (a)), donnant lieu à différents pics de photoémission (figure 1.2 (b)) :

- L'électron ne subit pas de choc inélastique. Il donne lieu au pic principal de photoémission, appelé aussi pic adiabatique (cas I).

- L'électron subit des chocs inélastiques. Il perd de l'énergie et sort avec une énergie cinétique plus faible, contribuant ainsi aux pics satellites (cas II).
- L'électron subit de nombreux chocs inélastiques, mais parvient néanmoins à sortir de la surface. Il participe aux pics des électrons secondaires (cas III).
- L'électron subit trop de chocs inélastiques et n'atteint jamais la surface (cas IV).

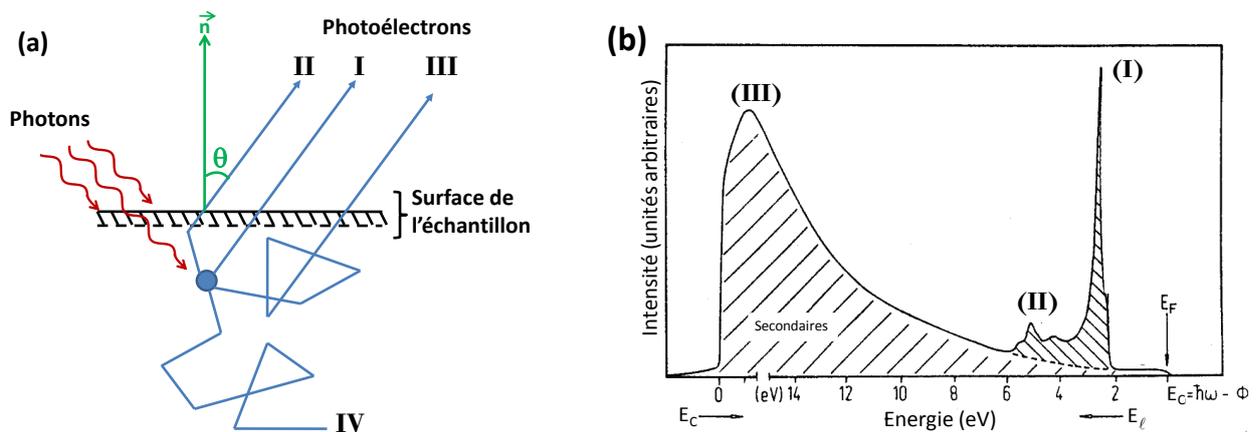


FIGURE 1.2 – a) Processus d'interaction photoélectrons-solide au voisinage de la surface, après irradiation d'un rayonnement X ou UV; b) Représentation schématique d'un spectre de photoémission.

c) Franchissement de la surface

Près de la surface, l'électron doit franchir une barrière de potentiel, appelée travail de sortie, réduisant ainsi son énergie cinétique. Le travail de sortie de l'échantillon est généralement noté Φ_{ech} .

Le transport des électrons à travers le solide fait apparaître implicitement la notion de libre parcours moyen (λ), qui définit la distance moyenne qu'ils peuvent parcourir entre deux chocs inélastiques. Cette valeur limite la profondeur de l'échantillon qu'il est possible de sonder. Elle est régie par la loi d'atténuation :

$$I = I_0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) \right] \quad (1.2)$$

- I : intensité mesurée,
- I_0 : intensité du signal émis,
- z : profondeur,
- θ : direction par rapport à la normale de la surface \vec{n} .

Le libre parcours moyen dépend de la nature du matériau et de l'énergie cinétique du photoélectron (figure 1.3). Lorsque l'on travaille avec une source d'énergie accordable, le choix de

l'énergie cinétique des électrons analysés permet de se placer dans des conditions de grande sensibilité à la surface. En effet, l'énergie de photons incidente est choisie afin que les photoélectrons aient une énergie cinétique proche de 50 eV, qui correspond au minimum de la courbe 1.3 (a). C'est pourquoi l'XPS, combiné au rayonnement synchrotron, est une technique particulièrement adaptée aux études de surface, ou de films minces.

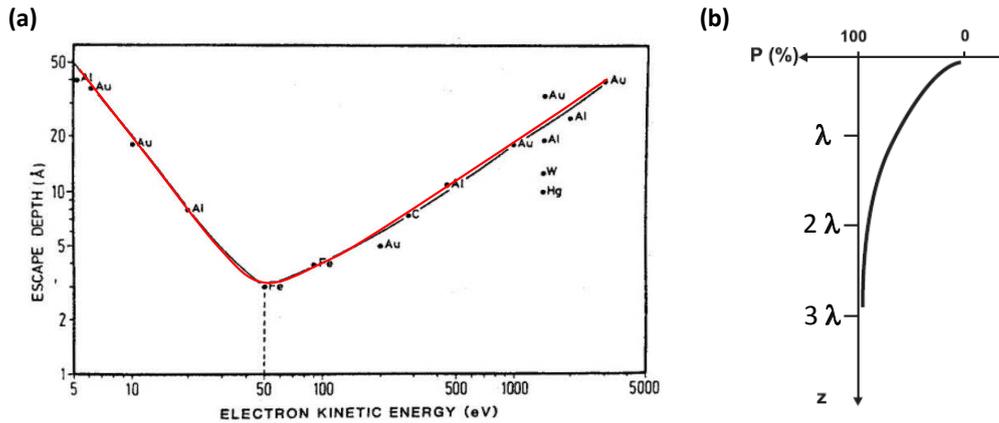


FIGURE 1.3 – (a) Evolution du libre parcours moyen λ des électrons en fonction de leur énergie cinétique E_c ; (b) Contribution au pic de photoélectron (en %) des différentes régions de l'échantillon en fonction de la profondeur z .

1.3 Mesures des spectres de niveaux de cœur

1.3.1 Etude de la position des pics

L'énergie de liaison

L'énergie de liaison d'un électron dans une orbitale est généralement définie par rapport au niveau du vide. Ce dernier correspond à l'énergie d'un électron libre situé à proximité de l'atome ionisé. Tout électron des couches électroniques internes ou de valence, dont l'énergie de liaison est inférieure à $(h\nu + \Phi_{ech})$, peut être extrait. Il sort de la surface avec une énergie cinétique notée E_c , selon la relation suivante :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi_{ech} \quad (1.3)$$

Lorsque l'échantillon est électriquement connecté au spectromètre (figure 1.4), les niveaux de Fermi du spectromètre et de l'échantillon s'égalisent. On peut ainsi écrire :

$$E_c = E_{c,mes} + (\Phi_{spec} - \Phi_{ech}) \quad (1.4)$$

où Φ_{spec} représente le travail de sortie du spectromètre.

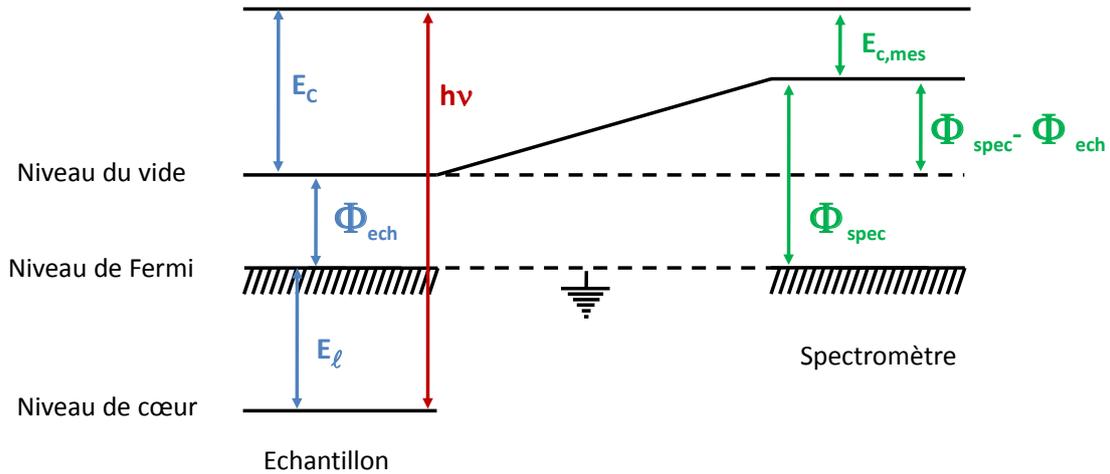


FIGURE 1.4 – Représentation schématique des niveaux énergétiques lors d'une acquisition. L'échantillon et le spectromètre sont électriquement connectés pour que leurs niveaux de Fermi s'égalisent.

La mesure de l'énergie cinétique des électrons par rapport au niveau du vide n'est pas envisageable car cela impose de connaître Φ_{ech} pour chaque échantillon. C'est pourquoi le niveau de Fermi est choisi comme référence. L'équation de la conservation de l'énergie peut s'écrire :

$$h\nu = E_{c,mes} + E_l + \Phi_{spec} \quad (1.5)$$

Connaissant le travail de sortie du spectromètre, l'énergie des photons et l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons, il est aisé de remonter à l'énergie de liaison de l'électron considéré.

Déplacement chimique

Les niveaux d'énergie électroniques, y compris ceux de cœur, sont sensibles à l'état de liaison chimique d'un atome avec son environnement. Ceci se traduit par un déplacement des niveaux électroniques, appelé déplacement chimique.

La différence d'énergie de liaison entre deux électrons, provenant d'un atome identique situé dans deux sites chimiques non équivalents, notée ΔE_l , s'écrit :

$$\Delta E_l = E_l(2) - E_l(1) \quad (1.6)$$

L'énergie de liaison peut s'écrire comme la somme de l'énergie d'orbitale ε_ℓ et d'un terme correctif représentant l'énergie de relaxation E_R .

Si les mesures sont effectuées par rapport au niveau de Fermi du matériau étudié, le déplacement chimique peut s'écrire :

$$\Delta E_\ell = \Delta\varepsilon_\ell + \Delta E_R + \Delta E_F \quad (1.7)$$

où :

- $\Delta\varepsilon_\ell$ est le déplacement chimique vrai. Il traduit la modification du potentiel ressenti par l'électron lors de la création de la liaison chimique entre deux atomes. Cet effet se divise en deux contributions. Considérons un atome i : ses électrons de valence, ayant une charge uniformément répartie q_i , modifient le potentiel ressenti par l'électron de cœur. Ce même électron subit un autre potentiel, issu des autres atomes du système, qui peut s'écrire $\sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}}$, où q_j est la charge des électrons d'un atome j , et r_{ij} la distance entre les atomes i et j . On peut écrire que :

$$\Delta\varepsilon = k \cdot q_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (1.8)$$

avec k l'intégrale de Coulomb entre l'électron de cœur et les électrons de valence.

- ΔE_R est un terme d'énergie représentant la relaxation des électrons lors du processus de photo-ionisation d'un électron en couche interne. Ce phénomène peut conduire à un écrantage total ou partiel de la lacune de cœur.
- ΔE_F traduit une modification éventuelle de la position du niveau de Fermi. Dans le cas d'un semi-conducteur, la position du niveau de Fermi dans le gap dépend de la nature (donneur ou accepteur) des dopants présents, de leurs nombres et de la température (voir chapitre 4). En revanche, la perte de symétrie à la surface ressentie par les électrons, modifie la structure de bande sur quelques nanomètres, en créant un dipôle de surface, et donc une courbure des bandes, qui dépend également de la nature du dopant. La modification de la surface liée à l'adsorption de molécules est susceptible de changer la valeur du dipôle et ainsi de modifier la courbure de bande, changeant ainsi la position relative du niveau de Fermi dans le gap.

Le couplage spin-orbite

Le mouvement orbital de l'électron crée un champ magnétique interne proportionnel au moment cinétique \vec{L} , qui peut interagir avec l'aimantation (le moment magnétique) intrinsèque, associée au spin de cet électron. Cette interaction est appelée couplage spin-orbite. Dans un système multi-électronique, elle lève la dégénérescence des niveaux d'énergie, et amène à prendre

en compte le moment cinétique total \vec{J} , tel que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Le nombre quantique J a des valeurs comprises entre $|L - S|$ et $L + S$. Ainsi, dans le cas du silicium, les électrons d'une orbitale p peuvent avoir une valeur de J de $1/2$ ou $3/2$. L'intensité relative des composantes du doublet, produite par le couplage spin-orbite, dépend de la dégénérescence de l'état J , et est donnée par l'expression $(2J + 1)$. Pour le Si $2p$, le rapport des intensités des pics $3/2$ sur $1/2$ est de 2. L'écart entre les composantes d'un doublet dépend de la force de ce couplage, est vaut 0,602 eV pour le Si $2p$ [20–22].

1.3.2 Intensité des pics de photoémission

Le nombre de photoélectrons détectés, provenant d'une couche d'épaisseur dz , située à la distance z et émis dans une direction θ , s'exprime par :

$$dI = \Phi \cdot N \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Omega_0 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) \cdot \frac{dz}{\cos \theta} \quad (1.9)$$

où

- Φ est le flux de photons incidents,
- N la concentration volumique de l'atome considéré,
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ la section efficace différentielle de photo-ionisation qui tient compte de la détection des photoélectrons dans un angle solide limité $d\Omega$,
- Ω_0 l'angle solide d'acceptance de l'analyseur,
- T le facteur de transmission de l'analyseur pour une énergie de passage (PE),
- $\exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right)$ l'atténuation du signal dans le solide.

En intégrant sur l'épaisseur z d'un matériau homogène, on peut alors écrire l'intensité, telle que :

$$I = \Phi \cdot N \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Omega_0 \cdot T \cdot \lambda \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right)\right] \quad (1.10)$$

Cette grandeur va permettre de pouvoir donner des informations quantitatives. Si l'on se place à énergie cinétique fixe, on peut mesurer l'aire intégrée relative à chaque espèce. En tenant compte des sections efficaces de photo-absorption, il est alors possible de les quantifier.

1.3.3 Forme des pics de photoémission

Un pic de photoémission peut être décrit comme le produit d'une convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne :

- la fonction lorentzienne traduit la forme naturelle d'un niveau de cœur. Sa largeur à mi-hauteur est reliée, par la relation d'incertitude d'Eisenberg, à la durée de vie du trou de cœur :

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \approx \hbar$$

où h est la constante de Planck.

- la fonction gaussienne regroupe la contribution des diffusions inélastiques ainsi que celles de l'appareillage : résolution instrumentale de la source et de l'analyseur d'électrons.

1.3.4 Traitement numérique des spectres XPS

L'observation simple d'un spectre de photoémission brut ne donne que des informations qualitatives et générales. Pour obtenir des informations plus précises sur les divers environnements chimiques d'un élément, son spectre brut doit être décomposé en une somme de contributions élémentaires relatives à chaque espèce chimique.

Dans notre cas, le traitement numérique d'un spectre brut se décompose selon les étapes suivantes :

- **Soustraction d'un fond extrinsèque dû aux électrons secondaires**

Lors de l'expérience, ce fond est mesuré pour une énergie de photons d'environ 10 eV en-dessous de celle du spectre brut, tout en gardant la même fenêtre d'énergie cinétique d'analyse. Cette soustraction n'est possible que si l'on dispose d'une source d'énergie accordable.

- **Soustraction d'un fond intrinsèque dû aux électrons secondaires**

La méthode utilisée est celle de Shirley [23] : le fond continu, à une énergie donnée, est proportionnel à l'intensité intégrée de l'ensemble des photoélectrons situés aux énergies cinétiques immédiatement supérieures.

- **Élimination d'une des composantes due au couplage spin-orbite, dans le cas du Si 2p**

Dans notre étude, seul le silicium possède cette composante. Cette élimination se fait numériquement par la procédure de Nyholm et Martensson [24], dans laquelle les paramètres fixés sont la différence en énergie de ces deux niveaux (0,602 eV), ainsi que leur rapport d'intensité (1/2).

- **La décomposition en nombre de structures relatives aux nombres d'environnement chimique de l'élément considéré.**

La majorité des spectres, présentés dans ce manuscrit, a été décomposée par des fonctions gaussiennes.

1.3.5 Etude quantitative

Dans le but de quantifier les espèces présentes sur la surface, l'énergie des photons est choisie telle que l'énergie cinétique du photoélectron issu du niveau de cœur étudié (N $1s$ ou C $1s$) soit proche de celle du pic Auger Si LVV, soit vers 90 eV. Les pics de photoémission des niveaux de cœur sont normalisés en égalisant la hauteur des pics Auger du silicium. En plaçant le pic Auger Si LVV et le pic de photoémission de cœur de l'élément choisi dans la même fenêtre d'énergie cinétique, les variations possibles dues à la transmission de l'analyseur d'électrons en fonction de l'énergie cinétique sont éliminées.

Dans le cas de l'atome d'azote, la quantité absolue sur la surface est évaluée en comparant l'intégrale du pic de photoémission à celle obtenue lorsque de l'ammoniac est adsorbé sur la surface Si(001). Cette dernière vaut $\sim 0,5$ monocouche (1 monocouche représente $6,8 \times 10^{14}$ atomes/cm²), comme l'indiquent des études antérieures [25], confirmée récemment par des images STM [26, 27].

Chapitre 2

La spectroscopie d'absorption X NEXAFS

Les spectres d'absorption X peuvent se découper en deux régions (figure 2.1), distinguant deux domaines d'études.

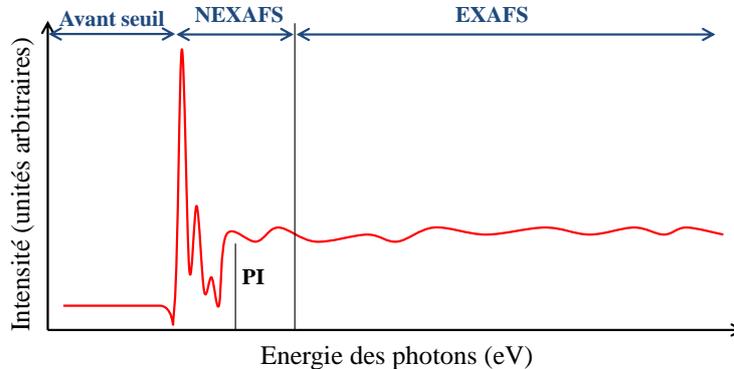


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'un spectre d'absorption de rayons X.

La première région se situe proche du seuil d'ionisation de l'atome considéré, c'est-à-dire pour des énergies incidentes de photon légèrement inférieures et supérieures à ce seuil : c'est le domaine du NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure).

La seconde région se trouve au-delà du seuil d'ionisation : c'est le domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cette partie du spectre d'absorption présente des ondulations qui proviennent de l'interférence de l'onde du photoélectron avec les atomes voisins de l'atome source. Elle permet d'obtenir des informations structurales.

La spectroscopie NEXAFS est une technique qui s'est beaucoup développée ces dernières années, avec l'essor des sources synchrotrons. Contrairement à l'XPS, qui sonde les états électroniques occupés, la spectroscopie NEXAFS permet d'obtenir des informations sur les niveaux inoccupés du système étudié. Elle est particulièrement utilisée pour l'étude des éléments légers, notamment pour les molécules pouvant contenir les atomes N, C et O. Tout comme l'XPS, la spectroscopie NEXAFS est sensible aux déplacements chimiques. L'utilisation d'un rayonnement polarisé permet également d'obtenir des informations sur l'orientation des orbitales moléculaires et d'en déduire le mode d'adsorption de la molécule sur la surface.

La réalisation de spectres NEXAFS nécessite l'utilisation d'un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde variable. La mesure du spectre d'absorption d'une monocouche de molécules chimisorbées est délicate car il faut s'affranchir de la contribution du substrat. Le rayonnement synchrotron permet de répondre à ces problèmes car il possède une forte brillance, et son énergie est accordable.

2.1 Principe de la spectroscopie NEXAFS

Un photon est absorbé lorsque son énergie correspond à celle de la transition d'un électron d'un niveau occupé vers un niveau inoccupé (figure 2.2).

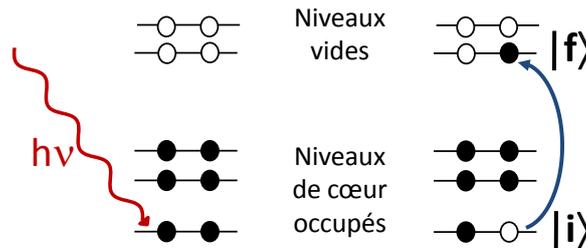


FIGURE 2.2 – Principe de la technique NEXAFS.

En balayant l'énergie des photons (grâce à une source accordable), les différents niveaux vides du système vont être sondés ; ces transitions sont régies par la probabilité de transition. Cette probabilité de transition d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ est donnée par la règle "d'or" de Fermi :

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V|i\rangle|^2 \rho_f(E) \quad (2.1)$$

où $\rho_f(E)$ est la densité d'états finaux, et V un terme perturbatif, dépendant du temps. Dans

notre cas, il correspond à l'interaction d'un électron avec un champ électrique. Il s'écrit :

$$V(t) = \frac{q}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.2)$$

où q est la charge de l'électron, m sa masse, c la célérité de la lumière, \vec{p} la somme des opérateurs du moment linéaire des électrons et \vec{A} un potentiel vecteur. Ce dernier peut s'approcher par une onde plane, de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence ω :

$$\vec{A} = A_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega t) \vec{e} \quad (2.3)$$

où \vec{e} est le vecteur unité. Cette expression peut être simplifiée en ne gardant que le premier terme du développement de la fonction exponentielle. On se place ainsi dans l'approximation dipolaire électrique, qui consiste à poser $k \cdot x \ll 1$ ou $|x| \ll \lambda/2\pi$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement X. La section efficace d'absorption σ_x d'un atome se définit comme le nombre d'électrons ayant interagi par unité de temps, divisé par le nombre de photons incidents par unité de temps et par unité d'aire. Elle peut alors s'écrire sous la forme :

$$\sigma_x(E) = \frac{P_{if}}{Flux_{photon}} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{m^2} \cdot \frac{q^2}{\hbar c} \cdot \frac{1}{\hbar \omega} |\langle f | e \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \rho_f(E) \quad (2.4)$$

2.2 Dépendance angulaire des intensités des pics

L'intensité d'une transition d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ est proportionnelle à la section efficace :

$$I \propto |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 = \frac{1}{|\vec{E}|^2} \cdot |\langle f | \vec{E} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \quad (2.5)$$

Le rayonnement synchrotron utilisé pour nos expériences est polarisé linéairement (\vec{E} est généralement parallèle au plan de rotation des électrons dans l'anneau de stockage). Il est caractérisé par le vecteur unité du champ électrique \vec{e} . L'intensité peut aussi s'écrire :

$$I \propto |\langle f | \vec{e}_{//} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \quad (2.6)$$

En reprenant les notations de la figure 2.3, sachant que l'élément de matrice $\langle f | \vec{p}_{//} | i \rangle$ pointe dans la même direction que le vecteur des orbitales moléculaires \vec{OM} , l'intensité s'exprime alors :

$$I \propto \cos^2(\theta) \cdot \cos^2(\alpha) + \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\alpha) \cdot \cos^2(\phi) + 2 \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\phi) \quad (2.7)$$

L'influence de l'angle azimutal ϕ est souvent éliminée par la symétrie de la surface, imposant des géométries d'adsorption équivalentes qui conduisent à la formation de domaines d'adsorbats. La

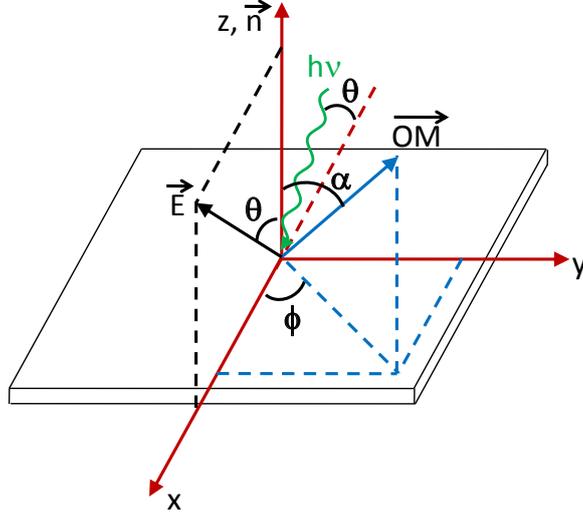


FIGURE 2.3 – Système de coordonnées définissant l'orientation de l'orbitale moléculaire (\overline{OM}), caractérisée par l'angle polaire α et l'angle azimutal ϕ . Le faisceau X incident est dans le plan (x, z) qui contient aussi le champ électrique \vec{E} , polarisé linéairement.

surface de silicium (001), reconstruite 2×1 , est constituée de terrasses séparées par des marches monoatomiques. A chaque passage d'une terrasse à une autre, la direction des rangées de dimères subit une rotation de 90° (cf. chapitre 4). Le diamètre d'un faisceau de rayon X est généralement plus large que la dimension d'une terrasse : ces techniques spectroscopiques moyennent donc sur de nombreux domaines. La surface bi-domaine apparaît avec une symétrie d'ordre 4 autour de la normale à la surface \vec{n} . Cette propriété permet de simplifier notablement l'équation de l'intensité. En moyennant les termes fonctions de ϕ , l'expression peut alors s'écrire :

$$I = \cos^2(\theta) \cdot \cos^2(\alpha) + \frac{1}{2} \sin^2(\theta) \cdot \sin^2(\alpha) = \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1)(3 \cos^2(\alpha) - 1) \right] \quad (2.8)$$

Cette équation montre que l'intensité d'absorption dépend de l'orientation du champ électrique et de la direction principale de l'orbitale (figure 2.4) :

1. L'orbitale est perpendiculaire à la surface, soit $\alpha = 0^\circ$
 - En incidence normale, $\theta = 90^\circ$, alors $I = 0$
 - En incidence rasante, $\theta = 0^\circ$, alors $I = I_{max}$
2. L'orbitale est parallèle à la surface, soit $\alpha = 90^\circ$
 - En incidence normale, $\theta = 90^\circ$, alors $I = I_{max}$
 - En incidence rasante, $\theta = 0^\circ$, alors $I = 0$

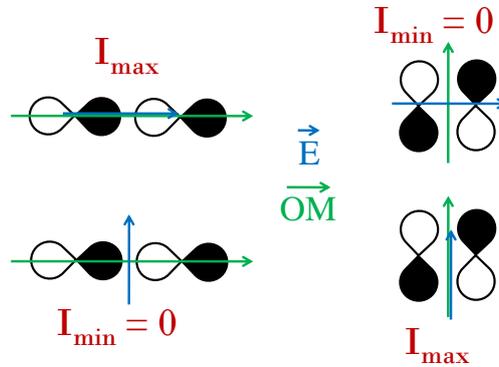


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du vecteur des orbitales moléculaires (\overrightarrow{OM}) et de celui du champ électrique \vec{E} : selon l'orientation de ces vecteurs l'un par rapport à l'autre, l'intensité est minimale ou maximale. Présentation des cas extrêmes.

La variation de l'intensité des résonances NEXAFS en fonction de l'angle du vecteur champ électrique (\vec{E}) par rapport à la surface de l'échantillon, permet de remonter à l'angle polaire α du vecteur de l'orbitale moléculaire (\overrightarrow{OM}).

Notons que la dépendance angulaire de l'intensité disparaît lorsque $\alpha = 54,7^\circ$ ou que $\theta = 54,7^\circ$, c'est-à-dire lorsqu'un des deux angles se trouve à "l'angle magique". Dans ces conditions, l'intensité mesurée est indépendante de l'orientation de l'orbitale moléculaire.

2.3 Techniques d'acquisition des spectres d'absorption

L'épaisseur des plaquettes de silicium utilisées, de l'ordre de la centaine de microns, ne permet pas d'obtenir des mesures directes d'absorption par transmission. Des techniques indirectes peuvent être utilisées, pour lesquelles on mesure le nombre de photons ou d'électrons émis, issus des processus de désexcitations, après irradiation de l'échantillon. Le nombre d'électrons émis (ou de photons) est proportionnel au nombre de trous de cœur créés sous irradiation du faisceau X. Deux processus principaux rentrent en compétition (figure 2.5) : la désexcitation par émission d'un électron Auger (processus non radiatif), ou par émission d'un photon (processus radiatif).

La probabilité d'avoir majoritairement un des deux processus dépend principalement du numéro atomique Z . Dans le cadre de notre étude, qui porte sur des éléments légers (atomes de carbone ou d'azote), le rendement Auger est largement dominant. Nous nous intéresserons donc tout particulièrement à la détection de ces électrons.

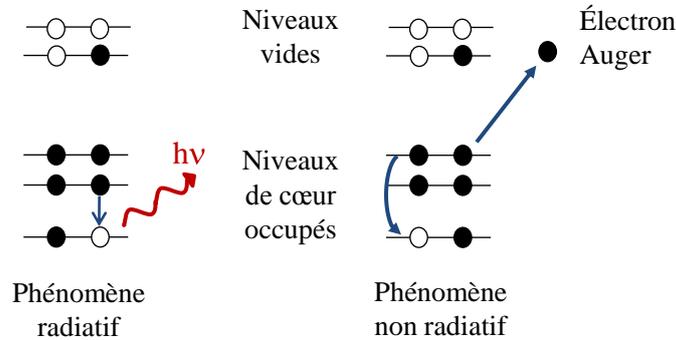


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des processus de désexcitation par émission d'un photon (processus radiatif) ou d'un électron Auger (processus non radiatif).

Lorsque l'on irradie la surface avec des photons suffisamment énergétiques, il est possible d'observer sur le spectre de photoémission des pics de photoémission de cœur, des électrons Auger, ceux issus de la bande de valence ainsi que les électrons secondaires.

L'obtention d'un spectre NEXAFS peut se décomposer en plusieurs étapes :

1. Détermination de la fenêtre d'analyse en énergie cinétique des électrons

On peut choisir de détecter tous les photoélectrons émis ou de n'en sélectionner qu'une partie (figure 2.6) :

– **Rendement total d'électrons (TEY : Total Electron Yield)**

Tous les électrons sont intégrés. Le signal contient les contributions du substrat et de l'adsorbat. Ce mode de détection convient parfaitement pour des études de solides moléculaires épais, où la contribution du substrat est réduite et peut se faire avec un channeltron.

– **Rendement partiel d'électrons (PEY : Partiel Electron Yield)**

Dans ce cas, la contribution des électrons secondaires est minimisée, en imposant une tension négative devant le channeltron afin de repousser les électrons de faibles énergies.

– **Rendement des électrons Auger (AEY : Auger Electron Yield)**

La fenêtre d'analyse en énergie est centrée sur le pic Auger de l'élément considéré contenu par l'adsorbat. En revanche, comme lors de la mesure d'un spectre NEXAFS l'énergie du rayonnement incident varie, il est possible qu'un pic de photoémission traverse cette fenêtre d'analyse, faussant ainsi la mesure. Il convient donc de choisir précautionneusement cette fenêtre d'analyse. Elle nécessite un analyseur d'électrons qui permet de sélectionner l'énergie cinétique des électrons captés.

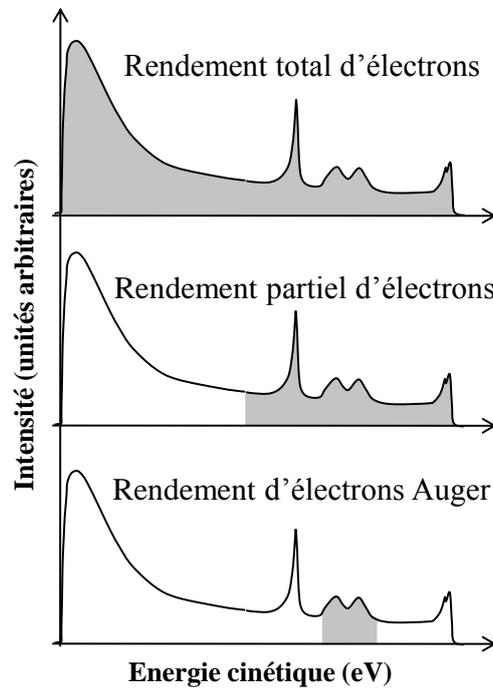


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des fenêtres d'analyse utilisées en NEXAFS, correspondant aux parties grisées sur les spectres.

2. Construction du spectre NEXAFS

Au cours de l'enregistrement du spectre NEXAFS, l'énergie du rayonnement incident varie. Pour chacune de ces énergies, l'intensité totale de la fenêtre d'analyse est stockée. Il suffit alors de tracer ces intensités totales en fonction de l'énergie des photons incidents.

2.4 Analyse des spectres NEXAFS

Le signal NEXAFS dépend directement de l'intensité du faisceau incident. Pour corriger des variations d'intensité de la source (onduleur) et de la transmission de la ligne (changements de coefficients de réflexion ou de transmission des optiques), l'intensité du signal est rapportée à une mesure du flux de photons, enregistrée simultanément, obtenue par la mesure du courant d'une grille placée dans le faisceau.

Chapitre 3

Calcul de structures électroniques

3.1 Calculs des énergies de liaison des niveaux de cœur

3.1.1 Introduction

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique qui permet de caractériser l'environnement chimique des atomes au sein d'un composé, grâce à la mesure de l'énergie de liaison des couches internes. Les progrès réalisés dans le domaine de l'expérimentation (résolution approchant $\sim 40\text{-}50$ meV) permettent de caractériser aujourd'hui des déplacements chimiques inférieurs à quelques fractions d'électron-volts. Toutefois, l'existence conjointe de sous-structures vibrationnelles et d'espèces chimiques présentant des déplacements chimiques quasi-équivalents rend le recours aux calculs numériques nécessaire pour l'interprétation. Encore faut-il que la précision numérique soit suffisante. Les codes de Chimie Quantique se prêtent désormais bien, dans un grand nombre de cas, à ce type d'études. Le choix des méthodes (Hartree-Fock/post-Hartree-Fock/Théorie de la fonctionnelle de la densité) et celui de la base d'orbitales atomiques constituent des ingrédients pertinents pour obtenir des valeurs théoriques crédibles des énergies d'ionisation.

3.1.2 Choix des méthodes : $\Delta\text{SCF}(\text{HF})/\Delta\text{KS}(\text{DFT})$

Il est commode de décomposer l'énergie de liaison d'un niveau de cœur E_{ℓ_k} (que nous nommerons potentiel d'ionisation (PI)) en plusieurs contributions :

$$E_{\ell_k} = -\varepsilon_k + \Delta E_{relax.} + \Delta E_{corr.} + \Delta E_{rv} + ZPVEC \quad (3.1)$$

où

- ε_k représente l'énergie mono-électronique de la spin-orbitale de cœur k, déterminée à partir d'un calcul HF-SCF de l'état fondamental,

- $\Delta E_{relax.}$ est l'énergie de relaxation électronique en présence de la lacune en couche interne,
- $\Delta E_{corr.}/\Delta E_{rv}$ représentent la variation d'énergie de corrélation électronique et la variation d'énergie relativiste entre l'état initial (neutre) et l'état final de l'ion,
- ZPVEC (pour Zero-Point Vibrational Energy Correction) correspond à la correction du point zéro d'énergie vibrationnelle entre l'état excité et l'état fondamental.

Pour les éléments, comme le carbone ou l'azote, présents au sein des édifices moléculaires que nous avons étudiés, la relaxation électronique et les effets de corrélation sont les contributions essentielles à la détermination précise de l'énergie de liaison E_ℓ : (i) la relaxation électronique abaisse l'énergie de liaison calculée de $\sim -10-15$ eV par rapport à un modèle d'orbitales gelées (théorème de Koopmans) ; (ii) la variation de l'énergie de corrélation électronique entre l'état fondamental et l'état de l'ion résulte de la disparition de la corrélation des deux électrons de cœur dans l'état final, en partie compensée par la variation de l'énergie de corrélation induite par la relaxation électronique des électrons de valence dans l'état final.

Le choix de la méthode (HF/Post-HF/DFT) s'avère alors capital en vue d'obtenir des valeurs fiables des différentes contributions à l'énergie d'ionisation.

3.2 Méthode *ab-initio*

L'ensemble des calculs présentés dans cette thèse a eu recours à l'emploi de méthodes de chimie-quantique *ab-initio* allant d'une approche non corrélée (Hartree-Fock) à l'utilisation de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous allons dans ce chapitre, décrire très brièvement les spécificités de chacune des méthodes utilisées au cours de ce travail.

3.2.1 Approche Hartree-Fock

L'ensemble des méthodes *ab-initio* Hartree-Fock, post-Hartree-Fock (Interaction de Configurations (CI), Self-Consistent Field Multi Configurations (MCSCF), Moller-Plesset (exemple : MP2)) ou la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), repose sur le principe variationnel. Dans le cadre de l'approche Hartree-Fock, l'objet est de déterminer un ensemble de fonctions (orbitales atomiques ou moléculaires), ϕ_i , qui rend l'énergie du système minimale ou tout du moins stationnaire par rapport à un changement infinitésimal des orbitales. La fonction d'onde d'un système fermionique est anti-symétrique par rapport à l'échange de deux électrons et peut être représentée par un déterminant de Slater (pour un système à couches fermées) :

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\phi_2(3)\alpha(3)\dots\phi_{n/2}(n)\beta(n)| \quad (3.2)$$

L'énergie d'un système à couches fermées (cf), constitué de n spin-orbitales, ou couches ouvertes (co), $(n+1)$ spin-orbitales, peut s'exprimer comme suit :

$$E_{cf}^{HF} = \sum_{i=1}^n h_i^c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.3)$$

$$E_{co}^{HF} = \sum_{i=1}^n h_i^c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + h_{n+1} + \sum_{j=1}^n (2J_{j,n+1} - K_{j,n+1}) \quad (3.4)$$

où h_i^c est l'énergie mono-électronique incluant les contributions cinétiques et l'attraction noyaux-électrons, tandis que J_{ij} et K_{ij} représentent les énergies coulombiennes et d'échange, de nature bi-électronique.

La recherche des meilleures fonctions d'ondes doit néanmoins répondre à la contrainte d'orthonormalité des orbitales du système. Cette optimisation sous contrainte nécessite l'introduction de multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}). La condition de minimisation de l'énergie impose qu'une faible variation $\delta\phi_i$, de l'orbitale de ϕ_i , laisse le Lagrangien stationnaire, tel que :

$$\delta L = \delta E - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} [\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle] = 0 \quad (3.5)$$

On peut montrer que la variation du Lagrangien (équation 3.5) conduit à un ensemble d'équations couplées, appelées équations de Fock :

$$F_i |\Phi_i\rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} |\Phi_j\rangle \quad (3.6)$$

La forme actuelle des équations de Fock ne permet pas d'obtenir directement les solutions (Φ_i) recherchées, car la matrice des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) n'est pas diagonale. La matrice ε étant hermitique par définition, l'équation aux valeurs propres peut être simplifiée en choisissant une transformation unitaire, qui rend la matrice des multiplicateurs de Lagrange diagonale, soit $\varepsilon_{ij} = 0$, pour $i \neq j$. Soit un ensemble de fonctions Φ' , tel que :

$$\Phi'_a = \sum_b \Phi_b U_{ba} \quad (3.7)$$

où U est une matrice unitaire. Cet ensemble forme une base d'orbitales canoniques, permettant de transformer les équations 3.6 en un ensemble d'équations aux valeurs propres :

$$F_i |\Phi'_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi'_i\rangle \quad (3.8)$$

L'opérateur de Fock prend alors l'expression suivante :

$$\hat{F}_i(1) = \hat{h}_i(1) + \sum_{j=1}^n \left[\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (3.9)$$

où les opérateurs coulombien et d'échange sont tels que :

$$\hat{J}_j(1)\Phi_i(1) = \left[\int dx_2 \Phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) \right] \Phi_i(1) \quad (3.10)$$

et

$$\hat{K}_j(1)\Phi_i(1) = \left[\int dx_2 \Phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) \right] \Phi_j(1) \quad (3.11)$$

Les ε_i représentent les valeurs propres de l'opérateur de Fock, et sont considérées comme les énergies des orbitales du système, telles que :

$$\varepsilon_i = \langle \Phi'_i | F | \Phi'_i \rangle = h_i + \sum_{j=1}^n [J_{ij} - K_{ij}] \quad (3.12)$$

On constate alors que l'opérateur de Fock $F_i(1)$ dépend non seulement des fonctions Φ_i mais également des Φ_j au travers de l'expression des intégrales bi-électroniques $J_j(1)$ et $K_j(1)$, exprimées dans la représentation moléculaire. C'est la raison pour laquelle, l'ensemble des Φ_i , solutions des équations de Fock, est obtenu à l'issue d'une procédure dite du *champ auto-cohérent* ou Self-Consistent-Field (SCF).

3.2.2 Approche LCAO

Les orbitales moléculaires sont traditionnellement décrites, dans le cadre de l'approche LCAO, sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales, conventionnellement appelées orbitales atomiques (φ) :

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^M c_{i\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (3.13)$$

Dans cette base d'orbitales atomiques non orthogonales à priori, l'opérateur de Fock s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.14)$$

où S, représente la matrice de recouvrement dans la base des orbitales atomiques et C la matrice des coefficients des orbitales moléculaires. Il est possible de trouver une transformation X (méthode d'orthogonalisation de Löwdin), qui rend la matrice de recouvrement S diagonale, telle que :

$$XC^{\perp} = C \quad (3.15)$$

avec

$$S = \langle C^\perp | C^\perp \rangle = I \quad (3.16)$$

où I représente la matrice identité. Soit T une transformation unitaire, telle que :

$$X = T s_d^{-\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

et

$$T^+ S T = s_d \quad (3.18)$$

où s_d est la représentation diagonale de la matrice de recouvrement. On obtient alors les expressions suivantes de l'équation de Fock :

$$F X C^\perp = S X C^\perp \varepsilon \quad (3.19)$$

$$(X^+ F X) C^\perp = (X^+ S X) C^\perp \varepsilon \quad (3.20)$$

ce qui permet d'obtenir finalement l'expression de l'opérateur de Fock sous la forme usuelle :

$$(F^\perp) C^\perp = s_d^{-\frac{1}{2}} (T^+ S T) s_d^{-\frac{1}{2}} C^\perp \varepsilon = C^\perp \varepsilon \quad (3.21)$$

Sous cette forme, les éléments de matrice de l'opérateur de Fock prennent l'expression suivante :

$$F_{pq}^\perp = h_{pq}^\perp + \sum_{i=1}^n \sum_{r,s}^{OA} c_{r,i}^{\perp*} c_{s,i}^\perp [(pq|rs) - (pr|sq)] \quad (3.22)$$

Les expressions $(pq|rs)$ et $(pr|sq)$ représentent les intégrales bi-électroniques *atomiques* coulombienne et d'échange. La recherche des coefficients du développement des orbitales moléculaires (OM), $c_{\alpha,i}$, s'effectue par diagonalisation de la matrice de Fock. Cependant, cette matrice est connue si tous les coefficients $c_{\alpha,i}$ le sont eux-mêmes. La procédure d'obtention des OM requiert donc de partir d'un jeu d'essai de coefficients, obtenu le plus souvent par un calcul semi-empirique basé sur la méthode de Hückel. Les éléments de la matrice F sont ainsi calculés et la matrice diagonalisée. La diagonalisation de F conduit alors à un nouveau jeu de coefficients permettant d'exprimer à nouveau les éléments de la matrice de Fock, et ainsi de suite. Cette procédure SCF est effectuée jusqu'à obtention de la convergence de l'énergie et de la matrice densité, critères essentiels. Cet ensemble de vecteurs propres détermine alors la solution SCF. La transformation inverse $X C^\perp = C$ permet finalement de déterminer la matrice des coefficients LCAO.

3.3 Méthode de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) relie l'énergie totale d'un système atomique ou moléculaire à sa densité électronique ρ .

Elle a connu ces deux dernières décennies un large succès permettant de réduire considérablement les temps de calcul, relativement aux méthodes post Hartree-Fock (non décrites ici). La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur deux théorèmes fondamentaux, établis par Hohenberg et Kohn en 1964 :

- Théorème 1 : Pour un état fondamental non dégénéré, le potentiel extérieur ou potentiel électron-noyau, $v^{ext}(\mathbf{r})$, est uniquement déterminé par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.
- Théorème 2 : Pour un potentiel extérieur v^{ext} donné, la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ minimise l'énergie de l'état fondamental non dégénéré. Le deuxième théorème repose sur le principe variationnel où l'énergie est une fonctionnelle¹ de la densité nommée $E[\rho(\mathbf{r})]$, et non de la fonction d'onde, $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et par là-même, sa propre fonction d'onde d'essai. Il est donc possible d'avoir une correspondance entre le principe variationnel dans une version fonction d'onde et densité électronique :

$$\langle \Psi_{test} | \hat{H} | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | \hat{H} | \Psi_{fond} \rangle \quad (3.23)$$

En résumé, un système à l'état fondamental et l'ensemble de ses propriétés (l'énergie, la fonction d'onde associée ainsi que toutes les propriétés électroniques de ce système) sont alors caractérisés à partir de la densité électronique. Cet état est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie, en utilisant le principe variationnel. Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho(\mathbf{r})]$ atteint sa valeur minimale si, et seulement si, la densité est celle de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})] + V_{noy-el}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v^{ext}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

où

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.25)$$

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe v^{ext} . $T[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle énergie cinétique et $V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons. Les expressions de ces deux fonctionnelles ne sont pas

1. Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

connues explicitement. Toutefois, il est possible d'extraire du terme $V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})]$ une composante dite classique ou énergie de Hartree (énergie coulombienne), $V_{el-el}^{clas}[\rho(\mathbf{r})]$, telle que :

$$V_{el-el}^{clas}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \frac{\int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.26)$$

3.3.1 Approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas-Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité, dans le sens où toutes les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en termes de densité électronique. L'énergie cinétique est calculée en divisant l'espace en plusieurs petits cubes élémentaires dans lesquels les électrons ont un comportement correspondant à un gaz homogène de densité constante. L'expression obtenue est alors :

$$T^{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

où $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$. Si l'on néglige les termes d'échange-corrélation, l'énergie électronique peut alors s'exprimer uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E^{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \frac{\int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.28)$$

Le modèle de Thomas-Fermi-Dirac a contribué à améliorer cette expression en ajoutant un terme d'échange calculé pour un gaz d'électrons de densité uniforme. Malheureusement, la portée prédictive de ce modèle s'avère très limitée d'un point de vue chimique. En effet, cette approche ne permet pas d'envisager la formation de liaisons chimiques malgré l'ajout du terme d'échange-corrélation. D'autre part, l'hypothèse d'un gaz d'électrons de densité uniforme ne se prête pas à la description de systèmes atomiques ou moléculaires, puisque l'énergie totale est en général estimée avec une erreur comprise entre 15 et 50%.

3.3.2 La méthode de Kohn-Sham

Afin de trouver une description convenable de la densité électronique correspondant à l'énergie de l'état fondamental, l'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de gaz d'électrons sans interaction comme système de référence. En pratique, il est toujours possible de trouver un système modèle d'électrons sans interaction, ayant la même densité que le système réel. La fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.29)$$

$T_S[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, $J[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie coulombienne définie (équation 3.26) et $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation. Ce terme contient à la fois l'énergie d'échange et de corrélation qui n'ont pas été prises en compte dans les deux premiers termes mais aussi la correction d'énergie cinétique du système réel :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]) \quad (3.30)$$

L'équation de Lagrange peut alors s'écrire :

$$\mu = \frac{dT[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

avec

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\partial J[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = v^{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange corrélation et $v^{ext}(\mathbf{r})$ représente le potentiel externe. Les termes $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ et $V_{el-el}^{clas}[\rho(\mathbf{r})]$ sont connus. En revanche, le terme E_{xc} d'échange-corrélation n'est pas connu a priori. Or ce terme, petit par rapport aux deux premiers termes de l'équation 3.29, regroupe l'ensemble des quantités inconnues. Ainsi, l'erreur sera-t-elle commise sur la plus petite contribution à l'énergie totale du système.

Le choix de Kohn-Sham, de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction, implique alors la résolution des N équations mono-électroniques couplées suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.33)$$

où ϕ_i est la spin-orbitale de Kohn-Sham, et ε_i est l'énergie orbitalaire. v_{eff} est un potentiel effectif défini ci-dessus, qui comprend un terme coulombien et un terme d'échange-corrélation v_{xc} défini dans l'équation 3.32. La densité électronique totale est calculée à partir des spin-orbitales :

$$\rho = \sum_{i=1} n_i |\phi_i|^2 \quad (3.34)$$

Les solutions sont obtenues par une procédure itérative (procédure auto-cohérente-SCF), que nous pouvons résumer de la manière suivante :

1. un jeu de fonctions d'ondes d'essai $\phi_i(\mathbf{r})$ est construit ;
2. la densité est calculée à partir de ces fonctions d'ondes à l'aide de l'équation 3.34 ;
3. le potentiel effectif v_{eff} est ensuite calculé à partir de l'équation 3.32 ;
4. l'énergie totale est déterminée grâce à l'équation 3.33, donnant un nouveau jeu de spin-orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$;

5. la nouvelle densité électronique du système est calculée ;
6. le processus SCF se termine lorsque la convergence est obtenue pour l'énergie totale et la densité électronique.

3.3.3 Les principales approximations utilisées en DFT

Le problème du formalisme de la DFT, provient du fait que l'énergie d'échange-corrélation est inconnue. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, désignées par un groupe de lettres dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la seconde celle de la corrélation. Nous présentons brièvement les approximations les plus usitées en DFT.

L'approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) constitue l'approximation la plus simple. Dans celle-ci, la densité électronique est supposée localement uniforme, et l'énergie d'échange-corrélation peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (3.35)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron. Le système peut être caractérisé de manière plus fine, en distinguant les électrons de spin α de ceux de spin β . Cette nouvelle approximation, connue sous le sigle de LSDA (Local Spin Density Approximation), requiert aussi l'utilisation des densités de spin ρ_α et ρ_β :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr \quad (3.36)$$

Cette approximation permet de mieux caractériser les systèmes électroniques à couches ouvertes.

L'approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation) induit que la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Elle peut alors s'écrire sous la forme générale suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) dr \quad (3.37)$$

La partie d'échange est, en général, la fonctionnelle de Becke, et la partie corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdrew-Wang (PW91), expliquant les noms clés : BLYP, BPW91.

Les fonctionnelles hybrides

Becke a introduit en 1993, la notion de fonctionnelle hybride. Cette approche consiste à inclure dans la fonctionnelle d'échange-corrélation un terme d'échange vrai, similaire à celui d'Hartree-Fock, mais calculé à partir des orbitales KS. La fonctionnelle hybride s'écrit sous la forme :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exacte} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (3.38)$$

où a_0 , a_x et a_c sont des paramètres semi-empiriques, calculés à partir de données expérimentales. La différence $E_x^{exacte} - E_x^{LSDA}$ correspond à un terme correctif d'échange (échange Hartree-Fock), le terme ΔE_x^{B88} à un terme correctif d'échange GGA (introduit par Becke en 1988) et ΔE_c^{PW91} à un terme de corrélation de Perdrew et Wang. Toute fonctionnelle de corrélation peut être introduite dans cette équation à la place de celle de Perdrew et Wang. Ces fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation sont désignées par le sigle B3xxx (où xxx= LYP, PW91, etc.). Dans le cadre de cette thèse, les fonctionnelles utilisées sont de la forme B3LYP.

3.4 Calcul d'un état excité (ionisé) en couche interne

3.4.1 Approximation de Koopmans

Le théorème de Koopmans, ou approximation des orbitales gelées, dérive de l'approximation HF et constitue la méthode la plus simple pour calculer le potentiel d'ionisation dans un atome, une molécule ou un solide. Considérons l'énergie d'un système où un électron d'un niveau k est éjecté. Le théorème de Koopmans suppose implicitement que les orbitales moléculaires du système ne sont pas perturbées lors de l'ionisation : c'est l'approximation des orbitales gelées. Pour le système neutre, l'énergie électronique dans l'approximation Hartree-Fock s'écrit :

$$E^{HF}(n) = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.39)$$

Pour l'état de l'ion, on a :

$$E_k^{HF}(n-1) = \sum_{i \neq k, i=1}^{n-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k, i=1}^{n-1} \sum_{j \neq k, j=1}^{n-1} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.40)$$

L'énergie d'ionisation est alors définie par la différence :

$$PI_k = E_k^{HF}(n-1) - E^{HF}(n) = h_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (J_{ik} - K_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (J_{kj} - K_{kj}) \quad (3.41)$$

ou

$$PI_k = E_k^{HF}(n-1) - E^{HF}(n) = h_k + \sum_{i=1}^n (J_{ki} - K_{ki}) = -\varepsilon_k \quad (3.42)$$

où ε_k correspond à l'énergie de la spin-orbitale Φ_k , calculée dans l'état fondamental.

L'ionisation d'un électron en couche de valence est bien décrite dans le cadre des orbitales gelées (le calcul du spectre XPS de la bande de valence est bien reproduit à partir d'un calcul Hartree-fock de l'état fondamental), où l'énergie de relaxation du cortège électronique et la variation de l'énergie de corrélation du système entre l'état final et l'état final de l'ion sont des quantités qui restent faibles en général (quelques fractions d'électron-volts). Dans le cas d'une ionisation en couche interne, la relaxation du cortège électronique est plus importante. En particulier pour les éléments légers (C, N, O), les énergies de liaison calculées dans le cadre du théorème de Koopmans surestiment celles mesurées expérimentalement. Il est donc indispensable de recourir à des méthodes où la relaxation et la corrélation électronique sont explicitement prises en compte.

3.4.2 Approche Δ SCF

Dans l'approche Δ SCF, l'énergie d'ionisation E_{ion} (ou PI) est évaluée en procédant à la différence des énergies de l'état fondamental et de l'état de l'ion, calculées au niveau Hartree-Fock suivant une procédure itérative SCF. Il s'agit d'une méthode non corrélée, pour laquelle seuls les effets de relaxation du cortège électronique sont pris en compte.

Pour obtenir l'énergie et la fonction d'onde (OM) d'un état excité de cœur, il est nécessaire d'assurer la localisation du trou en couche interne, afin de représenter correctement la relaxation (écranage) électronique autour du trou de cœur. Ce problème de localisation peut survenir lorsque, par exemple, deux niveaux de cœur sont proches en énergie, même si les centres atomiques sont localisés en différents endroits de la molécule considérée : le trou de cœur peut "sauter" d'un centre à l'autre, tout au long de la procédure SCF, empêchant ainsi la convergence SCF. D'autre part, pour éviter un "collapse" vers l'état fondamental ou bien un état excité de valence, via un comblement de la lacune en couche interne gouverné par le principe variationnel, la contrainte imposée pour accéder à l'état excité ionisé en couche interne est de contrôler la population de l'orbitale de cœur tout au long de la procédure SCF. Plusieurs procédures simples peuvent être appliquées, suivant la nature [HF(UHF), HF(ROHF), DFT(KS), DFT(u-GTS)] de la méthode employée.

Approche UHF

La relaxation électronique peut être traitée au niveau SCF dans le cadre d'une approche dite "unrestricted open shell" (UHF). Cette approche est particulièrement appropriée pour l'étude des systèmes électroniques à couches ouvertes. La répulsion mutuelle entre électrons diffère selon leur état de spin. Par conséquent, on peut considérer que les spin-orbitales de l'espace de spin α et β soient différentes. On est ainsi amené à considérer deux sous-espaces de spin-orbitales. A chaque itération SCF, les matrices de Fock, associées respectivement à l'espace α (F_α) et β (F_β), sont construites dans un schéma classique UHF :

$$\hat{F}_i^\alpha(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{n_\alpha} [\hat{J}_i^\alpha(1)] + \sum_{j=1}^{n_\beta} [\hat{J}_i^\beta(1)] - \sum_{j=1}^{n_\alpha} [\hat{K}_j(1)] \quad (3.43)$$

$$\hat{F}_i^\beta(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{n_\beta} [\hat{J}_i^\beta(1)] + \sum_{j=1}^{n_\alpha} [\hat{J}_i^\alpha(1)] - \sum_{j=1}^{n_\beta} [\hat{K}_j(1)] \quad (3.44)$$

L'énergie électronique totale au niveau UHF est alors donnée par :

$$E^{UHF} = \sum_a^{n_\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{n_\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{n_\alpha} \sum_b^{n_\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{n_\beta} \sum_b^{n_\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{n_\alpha} \sum_b^{n_\beta} (J_{ab}^{\alpha\beta}) \quad (3.45)$$

Les matrices de Fock associées aux deux sous-espaces respectifs sont alors diagonalisées afin d'obtenir les orbitales moléculaires correspondantes. Les orbitales moléculaires étant développées sur une base d'orbitales atomiques, l'OM dont le coefficient associé à l'orbitale atomique de cœur choisie est identifiée et systématiquement soustraite de la somme sur les n_β spin-orbitales occupées lors du calcul de la matrice densité, D :

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^{n_\beta} \eta_k c_{ik} c_{jk} \quad (3.46)$$

où η_k représente l'occupation de la spin-orbitale k . Cette procédure permet ainsi, de manière auto-cohérente (SCF), de converger vers un état excité de cœur.

En général, la fonction d'onde UHF n'est pas fonction propre de l'opérateur de spin S^2 . Il est toutefois possible de projeter les orbitales moléculaires (OM_α et OM_β), déterminées au niveau UHF sur un espace RHF (Restricted HF), par construction des projecteurs R_α et R_β , tels que, en notation matricielle :

$$R_\alpha = (C^\perp)_\alpha (\eta)_\alpha (C^\perp)_\alpha^+ \quad (3.47)$$

$$R_\beta = (C^\perp)_\beta (\eta)_\beta (C^\perp)_\beta^+ \quad (3.48)$$

où $(\eta)_\alpha$ et $(\eta)_\beta$ représentent les matrices diagonales correspondantes à l'occupation des OM_α et OM_β , et $(C^\perp)_\alpha$ $(C^\perp)_\beta$ sont respectivement les coefficients LCAO dans chaque sous-espace α et β . Les éléments diagonaux des matrices $(\eta)_\alpha$ et $(\eta)_\beta$ prennent la valeur 0 ou 1 selon l'occupation de la spin-orbitale correspondante. Pour obtenir les orbitales moléculaires naturelles RHF, il est possible de trouver une matrice unitaire (U), telle que $UU^+=U^+U=I$, qui rende $(R_\alpha + R_\beta)$ diagonale :

$$(U^+)(R_\alpha + R_\beta)(U) = (\eta) \quad (3.49)$$

avec $0 \leq \eta_{ii} \leq 2$ et $\eta_{ij}=0$ pour $i \neq j$. Il est alors possible de définir un nouveau jeu de spin-orbitales, suivant la transformation :

$$(\phi)_{RHF} = (\Xi)^\perp(U) = (\Xi)(V)^+(U) = (\Xi)(C)_{RHF} \quad (3.50)$$

où (V) est la matrice de transformation d'un espace $(\Xi)^\perp$ à l'espace non-orthogonal Ξ recherché. L'énergie totale, associée selon cette procédure RHF, est supérieure à la solution UHF mais présente l'avantage d'être fonction propre des opérateurs de spin.

Approche ROHF

La recherche d'une solution qui est fonction propre des opérateurs de spin S^2 et S_z peut être par ailleurs obtenue de façon immédiate à l'aide d'une procédure dite "restricted open-shell HF" (ROHF). A chaque étape de la procédure SCF, les matrices de Fock $(F_\alpha^{at})^\perp$ et $(F_\beta^{at})^\perp$, exprimées dans une base d'orbitales atomiques orthogonales Ξ_α^\perp et Ξ_β^\perp , sont construites comme dans l'approche UHF décrite ci-dessus. Les OM étant développées sur une base d'orbitales atomiques, l'OM de l'espace β correspondant à l'orbitale atomique de cœur choisie est identifiée. La population de cette spin-orbitale est alors fixée à 0 (à chaque itération SCF) lors du calcul de la matrice densité.

La matrice de Fock "moléculaire", $F_{OM}(\text{ROHF})$, est construite à partir des matrices de Fock moléculaires $(F_\alpha^{molec})^\perp$ et $(F_\beta^{molec})^\perp$, suivant la procédure définie par Guest et Saunders [28]. Dans ce cadre, la matrice de Fock(ROHF) moléculaire prend la forme présentée dans le tableau 3.1.

FA et FB sont respectivement les matrices de Fock moléculaires $(F_\alpha^{molec})^\perp$ et $(F_\beta^{molec})^\perp$, F0, F1 et F2 étant choisis arbitrairement. Les blocs matrice F0, F1 et F2 ont pour expression :

$$F0 = (AVV \times FA) + (BVV \times FB)$$

$$F1 = (AOO \times FA) + (BOO \times FB)$$

$$F2 = (ACC \times FA) + (BCC \times FB)$$

	Closed	Open	Virtual
Closed	F2	FB	(FA+FB)/2
Open	FB	F1	FA
Virtual	(FA+FB)/2	FA	F0

TABLEAU 3.1 – Expression de la matrice de Fock(ROHF) construite à partir des matrices $(F_{\alpha}^{molec})^{\perp}(FA)$ et $(F_{\beta}^{molec})^{\perp}(FB)$.

	ACC	BCC	AOO	BOO	AVV	BVV
Guest-Saunders	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Roothan	-1/2	3/2	1/2	1/2	3/2	-1/2
Davidson	1/2	1/2	1	0	1	0
Binkley-Pople-Dobosh	0	1	0	1	0	1

TABLEAU 3.2 – Jeux de coefficients utilisés pour construire la matrice de Fock(ROHF) moléculaire.

Les coefficients (ACC, BCC, AVV, BVV, BOO, BVV) sont donnés dans le tableau 3.2.

Une fois construite, la matrice $F_{OM}(ROHF)$ est diagonalisée, afin d'obtenir les OM dans l'espace ROHF. Les coefficients de la matrice $(C)_{ROHF}$ sont alors réinjectés dans les matrices de Fock F_{α} et F_{β} jusqu'à ce que la convergence soit satisfaite.

3.4.3 Approche u-GTS/ Δ KS

Avec le développement et l'implantation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans la plupart des codes de calculs *ab-initio* actuels, les effets de corrélation électronique peuvent ainsi être évalués dans l'état initial (fondamental) et également dans l'état final (état excité ou ionisé de cœur), ce qui constitue l'approximation Δ Kohn-Sham (Δ KS). Quelques approches, exploitant les propriétés de la théorie de la fonctionnelle de la densité (occupation fractionnaire des spin-orbitales), ont aussi été développées afin de déterminer l'énergie d'ionisation des niveaux de cœur. On indiquera pour exemple, la méthode $X\alpha$ et la méthode u-GTS (unrestricted-Generalized Transition State) proposée par Chong à la fin des années 90, qui constitue une généralisation du modèle de l'état de transition proposé par Slater [29].

Formellement, l'énergie d'ionisation, E_{ion} , est donnée par :

$$E_{ion} = E_{final}^{N-1} - E_{initial}^N \quad (3.51)$$

où l'énergie totale peut être exprimée comme une fonction analytique du nombre d'occupation n_i d'un ensemble de spin-orbitales ϕ_i .

$$E = E(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (3.52)$$

et la densité électronique du système s'écrit :

$$\rho = \sum_i n_i |\phi_i|^2 \quad (3.53)$$

A partir des équations 3.51 et 3.52, l'énergie d'ionisation peut s'écrire :

$$\Delta E = E(0, 1, 1, 1, \dots, 1) - E(1, 1, 1, \dots, 1) \quad (3.54)$$

où $n_i=0$ représente la présence d'une lacune dans l'orbitale de cœur. Si n_i prend la valeur limite nulle, le calcul de l'énergie d'ionisation selon l'équation 3.54 constitue l'approximation Δ KS. Il s'agit dans ce cas, comme nous l'avons précisé plus haut, d'une simple extension de l'approche Δ SCF. Si l'on représente l'énergie totale comme fonction d'une variable continue λ (qui peut être reliée à l'occupation de l'orbitale) par un développement en série :

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \lambda^4 E_4 + \lambda^5 E_5 + \dots \quad (3.55)$$

l'équation 3.54 devient alors :

$$\Delta E = \Delta KS = E(1) - E(0) = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + \dots \quad (3.56)$$

où $E(0)$ et $E(1)$ représentent respectivement les énergies des états initial et final. D'après le théorème de Janak [30], la dérivée première de l'énergie totale par rapport au nombre d'occupations (n_i) d'une orbitale est égale à l'énergie de cette orbitale, telle que :

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i \quad (3.57)$$

Lors de l'ionisation d'un électron d'une orbitale moléculaire ϕ_i , λ représente la fraction d'électron éjecté. Suivant le théorème de Janak on peut écrire :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\varepsilon_i \quad (3.58)$$

A partir de l'expression 3.55, la dérivée de E est donnée par :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = F(\lambda) = E_1 + 2\lambda E_2 + 3\lambda^2 E_3 + 4\lambda^3 E_4 + 5\lambda^4 E_5 + \dots \quad (3.59)$$

Dans le cas où λ prend la valeur fractionnaire $\lambda=\frac{1}{2}$, (potentiel de transition de Slater), l'énergie de liaison :

$$E_\ell(\lambda) = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\frac{1}{2}} = F\left(\frac{1}{2}\right) = E_1 + E_2 + \frac{3}{4}E_3 + \frac{1}{2}E_4 + \frac{5}{16}E_5 + \dots \quad (3.60)$$

prend en compte, totalement, le terme du second ordre du développement polynomial. Il est possible de considérer les corrections d'ordres supérieurs à l'aide du modèle proposé par Chong (u-GTS), extension du formalisme de l'état de transition. L'énergie ΔE est calculée à partir de la relation :

$$\Delta E = \frac{1}{4}F(0) + \frac{3}{4}F\left(\frac{2}{3}\right) \quad (3.61)$$

ΔE (u-GTS) est alors donnée par l'expression :

$$\Delta E = E_1 + E_2 + E_3 + \frac{8}{9}E_4 + \frac{20}{27}E_5 + \dots = \Delta KS - \frac{1}{9}E_4 - \frac{7}{20} + \dots \quad (3.62)$$

où $-\frac{1}{9}E_4 - \frac{7}{20} + \dots$ représente l'erreur inhérente au calcul u-GTS par rapport à l'énergie ΔKS .

Le calcul de ΔE (u-GTS) consiste alors à déterminer l'énergie de l'orbitale en éliminant $\frac{2}{3}$ d'un électron dans l'orbitale de cœur. Plusieurs études [31–37], réalisées sur un large spectre de molécules, ont montré qu'il est possible d'obtenir des valeurs des énergies de liaison des niveaux de cœur, avec un écart inférieur de quelques fractions d'électron-volts par rapport à l'expérience. Nous avons reporté à titre d'exemple dans le tableau 3.3, les énergies d'ionisation au seuil N 1s de l'atome d'azote dans la molécule de CH₃CN (acétonitrile), calculées avec les méthodes "ΔKS", "u-GTS" et "Transition-Potential" (TP).

	Koopmans	TP	u-GTS	ΔKS	Expérience
E_{N1s} (eV)	423,98	406,67	405,91	405,63	405,65

TABLEAU 3.3 – *Energies d'ionisation N 1s de la molécule de CH₃CN calculées dans une approche "Transition Potential" (TP), "u-GTS" et ΔKS(ROHF). La correction relativiste de 0,3 eV pour l'azote est prise en compte [38].*

Cependant, si la technique u-GTS est particulièrement facile à implémenter, nous avons opté pour l'utilisation de l'approche ΔKS pour l'ensemble des calculs présentés dans cette thèse, en raison de sa plus grande précision.

3.5 Choix des bases

La détermination théorique des énergies de liaison nécessite, en principe, l'emploi de méthodes dites corrélées post-HF (CI, MCSCF, Moller-plesset), ou dérivant de la DFT, avec l'utilisation de très grandes bases. Le choix de la base est capital en vue d'obtenir des valeurs précises des

différentes contributions à l'énergie de liaison (relaxation électronique, variation de l'énergie de corrélation électronique, effets relativistes).

Dans la littérature, il n'est pas rare de relever que les valeurs théoriques des PI, calculées au niveau Δ SCF avec des bases de qualités moyennes sont présentées comme étant en excellent accord avec les données expérimentales. Ce "*relatif bon accord*" [39,40] résulte en général de la compensation d'erreurs entre le calcul approximatif de l'énergie de relaxation et le traitement incomplet de l'énergie de corrélation pour l'état fondamental et l'état de l'ion avec de telles bases.

Si les moyens de calcul actuels ne représentent plus un frein pour le traitement de petites molécules, l'emploi de grandes bases (ex : cc-pCVnZ, n=D, T, Q, 5, etc.) s'avère plutôt coûteux en temps de calcul pour l'étude de grands systèmes. Le calcul de la structure électronique et de la géométrie de clusters, regroupant plusieurs dizaines d'atomes, à l'aide de codes de calculs de chimie-quantique (bases d'orbitales localisées), nécessite le recours à des bases de tailles modestes, même si l'emploi de pseudo-potentiels est possible pour traiter l'environnement du site où est créé le trou de cœur. Pour le calcul des énergies de liaison, il est souvent usuel de recourir à l'emploi de grandes bases pour l'ion et de bases de qualités plus modestes pour les ligands environnants, ce qui peut générer des artéfacts de transfert de charges.

Compte tenu des moyens de calculs locaux dont nous disposons, un compromis entre la taille de la base, le traitement précis de la corrélation électronique et la capacité à traiter des clusters de tailles variables avec le même jeu de bases de gaussiennes nous est apparu indispensable.

Les bases (petites ou grandes) sont, en général, optimisées pour décrire les propriétés de l'état fondamental de l'atome. Si, au niveau Hartree-Fock, la convergence des états SCF-HF avec la taille de la base, communément appelée "limite Hartree-Fock", est assez rapide, la structure électronique de l'état fondamental et celle de l'état de l'ion étant très différentes, il est à craindre que les bases de petites dimensions manquent de flexibilité pour décrire correctement les effets de relaxation et de corrélation induite dans l'état final de l'ion. L'utilisation de très grandes bases permet de mieux décrire les effets de corrélation électronique, grâce à l'adjonction de fonctions type cœur-valence pour le traitement des corrélations des niveaux de cœur, mal décrits avec des bases de petites tailles.

Il peut être alors judicieux de rechercher une base optimisée spécifiquement pour les énergies de liaison des niveaux de cœur. Une application récente, réalisée par Chong *et al.* consistant à mettre à l'échelle les exposants d'une base de taille raisonnable, a permis d'obtenir des valeurs théoriques des PI, en excellent accord avec celles déterminées à l'aide de plus grandes bases. On peut alors s'interroger sur la possibilité d'utiliser de petites bases optimisées avec un trou en couche interne permettant de fournir des valeurs théoriques des énergies d'ionisation dans les atomes, ou les molécules, aussi précises que celles calculées avec de très grandes bases.

S. Carniato et P. Millié ont montré que l'on pouvait utiliser de très petites bases optimisées (6-31G*, triple zeta de valence (TZV*)), pour des configurations électroniques où l'atome présente une lacune en couche interne. Un des avantages de cette approche est la possibilité de travailler avec des bases de même dimension pour le site du trou de cœur et le reste de la molécule, ce qui permet une représentation équilibrée de l'ensemble du système pour un temps de calcul modéré. Une méthode d'optimisation Monte-Carlo avec recuit simulé (décrite ultérieurement) a permis l'optimisation de petites bases de gaussiennes. Nous avons comparé les performances de ces bases avec les plus grandes bases disponibles du commerce afin de valider leur utilisation.

Types de fonction de base

Dans l'approximation LCAO, les fonctions d'ondes (orbitales) moléculaires sont développées sous la forme d'une combinaison linéaire de N fonctions d'ondes mono-électroniques φ_μ , appelées fonctions de bases :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \varphi_\mu$$

où les termes $c_{\mu i}$ sont généralement désignés sous le nom de coefficients d'expansion des orbitales moléculaires ϕ_i .

Deux types d'orbitales atomiques sont généralement employés comme "germe" du développement LCAO : les orbitales atomiques de Slater (STO) ou les fonctions gaussiennes (GTO). Nous allons décrire brièvement ces deux types d'orbitales. Les orbitales de Slater sont de la forme :

$$\Psi_{n,\ell,m} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{\ell m}(\Theta, \Phi) \quad (3.63)$$

où n , ℓ et m sont les nombres quantiques et $Y_{\ell m}(\Theta, \Phi)$ représentent les harmoniques sphériques, constituant la partie angulaire de l'orbitale atomique (OA). Les fonctions STO diffèrent des orbitales hydrogénoïdes par l'absence de certains éléments nodaux (par exemple $2s$), nœuds pouvant être introduits dans la partie radiale grâce à une combinaison linéaire de fonctions STO. Le paramètre ζ rend compte de l'écrantage de la charge nucléaire par les électrons du cortège électronique. Il peut être évalué en utilisant les règles de Slater ou par optimisation directe de la base. Une base STO peut engendrer des problèmes pour des calculs effectués à l'échelle moléculaire, particulièrement dans l'évaluation des intégrales bi-électroniques multicentriques, qui exigent l'utilisation de méthodes numériques coûteuses. C'est pourquoi, la plupart, sinon l'ensemble des codes de calculs de chimie-quantique disponibles à l'heure actuelle utilise des fonctions gaussiennes (GTO). Introduites par Boys, elles sont de la forme :

$$GTO = x^\ell y^\ell z^\ell e^{-\alpha r^2} \quad (3.64)$$

Elles ont l'avantage d'avoir un produit qui redonne une fonction gaussienne. Cet atout est toutefois à nuancer, puisque contrairement à une STO, la GTO présente un "cusp" à l'origine (dérivée nulle à l'origine) et une décroissance radiale plus molle. Ce problème peut être cependant facilement surmonté si chaque GTO primitive est remplacée par une combinaison linéaire de GTO, appelée alors CGTO ou gaussienne contractée définie par :

$$CGTO_{\mu} = \sum_{j=1}^L d_{j\mu} GTO(\alpha_{j\mu}) \quad (3.65)$$

$d_{j\mu}$ est le coefficient de la gaussienne primitive $GTO(\alpha_{j\mu})$, d'exposant $\alpha_{j\mu}$.

3.5.1 Base utilisée dans ce travail

La base 6-31G* utilisée au cours de ce travail est une base type double zeta de valence symbolisée par :

$$n - n'n''...(++)G(**)$$

- n désigne le nombre de gaussiennes utilisées pour décrire la ou les orbitales de cœur.
- n' et $n''...$ indiquent les nombres de gaussiennes utilisées pour décrire chaque couche de valence.
- $+$ désigne les bases diffuses ($++$ est utilisé si la molécule possède des atomes d'hydrogène ou d'hélium et qu'ils sont également décrits par des bases diffuses). Ce signe est facultatif.
- $*$ désigne des fonctions d sur les atomes de la seconde période. Le cas d'un signe $**$ indique que des fonctions polarisées p sont aussi utilisées pour les atomes d'hydrogène et d'hélium.

Une notation équivalente est $n - n'n''...(++)G(d, p)$. Pour la base 6-31G*, en particulier, seules les orbitales de valence sont dédoublées, les OA de cœur étant traitées au niveau simple zeta. Le premier chiffre (6) désigne le nombre de gaussiennes contractées décrivant l'OA ($1s$) de cœur. Le second (3) désigne le nombre de gaussiennes contractées utilisées pour décrire les OA de valence ($2s, 2p$) tandis que le dernier (1) concerne l'OA de valence la plus diffuse. La base est polarisée (*) à l'aide d'une OA de nombre quantique angulaire ℓ de degré supérieur à ceux des OA de la base minimale. Avec davantage de plans nodaux que les orbitales atomiques occupées, elles permettent de mieux décrire les distorsions liées à l'environnement moléculaire. Elles confèrent à la molécule une certaine plasticité, permettant de mieux décrire l'hybridation des OA et de fait la liaison chimique. Dans le cas des atomes de la seconde ligne (Li, Be, B, C, N, O, F), on ajoutera donc une orbitale $3d$ de polarisation. Il est possible d'ajouter des orbitales diffuses, dont les exposants attribués à ce type de fonctions sont en général très petits. Ces orbitales sont très utiles lorsque l'on cherche à décrire des régions situées loin du noyau. Elles permettent de mieux décrire le transfert électronique pour des entités à caractère ionique, la liaison hydrogène,

les interactions à longues distances de type Van der Waals, ou les états de Rydberg localisés au voisinage du potentiel d'ionisation en spectroscopie d'absorption X (exemple : NEXAFS).

3.5.2 Optimisation de bases 6-31G* pour des configurations $1s^1 2s^2 2p^n$ ($n=1,5$)

Les bases de gaussiennes contractées (CGTO), utilisées dans les codes de calculs quantiques peuvent être optimisées de différentes manières. Une des stratégies possibles consiste à reproduire au mieux l'extension radiale d'une orbitale de Slater (STO) à partir d'une combinaison de gaussiennes contractées par un ajustement moindre carré du recouvrement maximal STO-CGTO. Les CGTO peuvent également être obtenues à partir de la recherche variationnelle du minimum de l'énergie électronique totale. Les coefficients et exposants des fonctions gaussiennes sont ainsi optimisés suivant le critère de minimisation de l'état HF-SCF de l'atome ionisé en couche interne.

Les procédures d'optimisation analytiques ou numériques, comme la méthode du simplexe ou du gradient conjugué, sont particulièrement efficaces lorsque l'on se trouve proche du minimum global d'une fonction. Cependant, si le système dépend d'un grand nombre de paramètres, il ne peut être exclu que le minimum global soit évité. C'est pourquoi, plusieurs tentatives à partir d'un jeu d'essais de paramètres sont nécessaires afin de rechercher d'éventuelles configurations plus stables. C'est la raison pour laquelle l'emploi d'une approche Monte-Carlo combinée avec une technique de recuit simulé est une alternative originale pour ce type d'optimisation à multiples paramètres.

3.5.3 Méthode Monte-Carlo/recuit simulé

La procédure de recuit simulé (SAM) est particulièrement bien adaptée à la recherche d'un minimum global en présence d'un grand nombre de puits locaux. Elle est détaillée dans le papier publié dans *Journal of Chemical Physics* (2002) [41]. Cette procédure consiste à rechercher, par une méthode Monte-Carlo-recuit-simulé, le jeu optimal de paramètres (coefficients/exposants) correspondants à la configuration excitée de l'atome (lacune en couche K) calculée au niveau Hartree-Fock. En d'autres termes, les coefficients et exposants sont déterminés par une recherche variationnelle, au niveau SCF/UHF de l'état électronique fondamental de l'ion. En raison d'un éventuel "collapse" de l'énergie SCF de l'état trou de cœur, la procédure Monte Carlo est biaisée en refusant les configurations dont l'énergie SCF est inférieure à l'énergie HF limite, déterminée en utilisant une base étendue du type cc-pCV5Z. La méthode consiste tout d'abord à sélectionner un jeu de coefficients α_0 et exposants d_0 à partir d'une base de gaussiennes déjà

établie pour un atome de charge $Z+1$. Un jeu de paramètres $x_\alpha^{j=1,2,\dots,n}$ et $x_d^{j=1,2,\dots,n}$ est introduit tel que :

$$\alpha_{i+1}^j = \alpha_i^j + \lambda^j x_\alpha^j \quad (3.66)$$

$$d_{i+1}^j = d_i^j + \lambda^j x_d^j \quad (3.67)$$

où i représente l'indice de l'étape itérative, et λ est un paramètre déterminé à partir d'une routine de nombres pseudo-aléatoires. L'ensemble des paramètres (x_α, x_d) est amené à varier par de faibles déplacements, et chaque couple x_α/x_α est ajusté pour un taux d'acceptation égal à $\sim 0,5$. La méthode consiste à chauffer préalablement le système jusqu'à environ 10^6 K. Le système est ensuite thermalisé pendant une durée équivalente à 1000 pas de simulation (une dizaine de changements des coefficients et exposants sont proposés par pas). Tous les 20 pas de simulation, la configuration de plus basse énergie électronique est sélectionnée et sauvegardée. A l'issue de la thermalisation, 50 configurations sont ainsi collectées et prêtes pour le refroidissement selon une procédure de recuit simulé. La température est progressivement abaissée suivant $T_{\text{nouveau}} = T_{\text{vieux}} - \frac{T_{\text{vieux}}}{15}$, jusqu'à 0 K. Au voisinage de 0 K, le jeu optimal correspondant à l'énergie électronique de plus basse énergie est retenu et la procédure SAM est stoppée lorsque les fluctuations d'énergie sont inférieures à 10^{-7} unités atomiques.

Il est alors possible d'utiliser un algorithme type gradient-conjugué ou simplex, afin de déterminer le minimum d'énergie. Cette procédure a été appliquée dans le cas des bases les plus connues des chimistes quanticiens : les bases de gaussiennes contractées 6-31G de Pople [42] très souvent sollicitées dans la littérature pour décrire les propriétés (énergie électronique, liaison chimique) de l'état fondamental de l'atome.

Appliqué sur l'état fondamental des éléments légers (C, N, etc.), l'optimisation Monte Carlo permet de retrouver les mêmes jeux de paramètres (α et d) que ceux obtenus par Pople *et al.* [42]. La configuration électronique du neutre et celle de l'ion étant très différentes, ces bases manquent de flexibilité pour décrire correctement les effets de relaxation et de corrélation induite dans l'état final. Il est toutefois fréquent de constater que les valeurs théoriques, tirées de certaines études avec ce type de bases [39, 40], donnent un accord théorie/expérience excellent. En fait, si seule une fraction de la relaxation électronique est évaluée en raison d'un traitement approximatif de l'état de l'ion, cette erreur peut être, dans certains cas de figure, parfaitement compensée par l'absence de prise en compte des effets relativistes, vibrationnels et des effets de corrélation électronique.

Les performances de ces petites bases optimisées ont été comparées avec de très grandes bases de type cc-pVnZ. Les bases cc-pVnZ sont décrites de telle façon que n représente T pour triple zeta, Q pour quadruple zeta, 5 pour quintuple zeta valence etc. Les bases cc-pCVnZ

étendues à partir des bases originelles cc-pVnZ possèdent des fonctions CGTO spéciales afin de tenir compte des corrélations électroniques entre le cœur et la valence.

Nous avons reporté dans le tableau 3.4, quelques-unes de ces bases 6-31G*². A titre indicatif, les coefficients et exposants de la base optimisée de l'ion O(6-31G*) pour le carbone sont reportés dans le tableau 3.4 et peuvent être comparés à ceux d'une base 6-31G* standard S(6-31G*) déterminés par Pople *et al.* [42] pour l'état fondamental de l'atome.

Atome	α_{1s}	d_{1s}	α_{2s}	d_{2s}	d_{2p}	α_{3s}	$d_{3s,p}$
C(⁴ P)	3379,028	0,001694	11,64007	-0,1207489	0,067387	0,255979	1,000000
	507,3365	0,012989	2,799443	-0,316198	0,333681		
	115,4307	0,064608	0,822596	1,240220	0,727912		
	32,59559	0,226873					
	10,46269	0,473378					
	3,702690	0,359789					
N(⁵ S)	4585,025	0,001699	16,41762	-0,118172	0,065967	0,341657	1,000000
	688,4099	0,013029	3,887827	-0,306308	0,334158		
	156,6278	0,064805	1,128516	1,231959	0,729836		
	44,23601	0,227404					
	14,17671	0,474752					
	5,001234	0,358012					

TABLEAU 3.4 – Exposants (α) et coefficients (d) optimisés (Monte-Carlo + recuit simulé) d'une base 6-31G* pour les configurations atomiques excitées en couche profonde 1s de l'atome de carbone et d'azote.

La comparaison des exposants des bases optimisées O(6-31G*) et des bases standards S(6-31G*), déterminées par Pople *et al.* [42] pour l'état fondamental, montre que l'effet majeur de la procédure d'optimisation est une contraction radiale des niveaux de valence s et p autour du trou localisé en couche interne. Cette contraction significative des exposants de la base n'est pas sans conséquence sur la variation de l'énergie de relaxation électronique entre la base 6-31G* standard et celle optimisée.

Il a été démontré, à travers quelques exemples types [41], la capacité des bases O(6-31G*) à traduire correctement les effets de relaxation et de repolarisation de la liaison chimique en obtenant des valeurs théoriques des potentiels d'ionisation des niveaux de cœur 1s d'une précision comparable à celle donnée par quelques-unes des plus grandes bases (ex : cc-pVQZ, cc-pCV5Z). Dans le tableau 3.5, nous avons reporté les valeurs Δ SCF calculées avec des bases de qualités différentes (S(6-31G*), O(6-31G*), cc-pV5Z). Les potentiels d'ionisation calculés à l'aide des bases standards S(6-31G*) sont largement surestimés, ($\sim 1,2$ eV pour l'atome de carbone). En

2. Un ensemble plus complet de ces bases optimisées pour les atomes (Li→F) est disponible sur le site Web du LCPMR : (<http://www.lcpmr.upmc.fr/bases.pdf>)

revanche, les valeurs des potentiels d'ionisation calculées avec une base O(6-31G*) diffèrent de quelques fractions d'électron-volts par rapport aux résultats collectés avec la base de référence cc-pV5Z.

Molécule	S(6-31G*)	O(6-31G*)	cc-pV5Z
CH ₄	292,06 (+1,27)	290,79 (0,00)	290,79
C*H ₃ COH	292,80 (+1,17)	291,58 (-0,05)	291,63
C*FH ₃	294,93 (+1,17)	293,70 (-0,06)	293,76
CH ₃ C*OH	295,75 (+1,30)	294,47 (+0,02)	294,45
C*H ₂ O	296,20 (+1,31)	294,89 (+0,00)	294,89
C*O	298,63 (+1,53)	297,16 (+0,06)	297,10
N*NO	411,54 (+2,19)	409,39 (-0,04)	409,35
NN*O	416,12 (+2,21)	414,00 (+0,09)	413,91

TABLEAU 3.5 – Valeurs ΔSCF calculées avec des bases de qualités différentes : S(6-31G*), O(6-31G*) et cc-pV5Z, pour différentes molécules. Les astérisques désignent l'atome sur lequel le trou de cœur 1s est réalisé.

3.5.4 Effet de corrélation

La variation de l'énergie de corrélation entre l'état fondamental et l'état de l'ion résulte de la disparition de la corrélation des deux électrons de cœur dans l'état final, peu, ou en partie compensée par la variation de l'énergie de corrélation, induite par la relaxation électronique des électrons de valence dans l'état final de l'ion. Sa contribution est triple :

1. L'énergie de corrélation de paire entre les électrons de cœur présente dans l'état initial neutre est absente dans l'état final de l'ion. C'est une contribution à l'énergie de liaison qui est toujours positive.
2. $\Delta E^{C\text{œur}-Valence}$ représente la variation de l'énergie de corrélation cœur-valence entre l'état final et l'état initial (neutre).
3. $\Delta E^{Valence-Valence}$ correspond à la variation de l'énergie de corrélation électronique de valence. En dépit du fait que les paires de valence restent intactes à l'issue de l'ionisation en couche interne, un changement important de la corrélation électronique de valence est induit par la relaxation électronique autour du trou en couche interne.

Dans les bases 6-31G peu étendues, les niveaux de cœur sont décrits par une seule CGTO. Les contributions cœur-cœur et cœur-valence à l'énergie de corrélation totale sont alors très mal décrites au niveau Post-HF (MP2, CI). On peut choisir plusieurs options afin d'apporter une meilleure description des termes de corrélation de cœur :

- soit par addition de CGTO localisées, de moments angulaires élevés,
- soit en procédant à un calcul atomique (avec une grande base) au niveau post-HF, afin d'évaluer les termes locaux de corrélation cœur-cœur et cœur-valence peu sensibles à l'environnement chimique.

Cependant, l'emploi de procédures Post-HF perturbatives ou variationnelles demande des ressources de calculs importantes, en particulier pour l'ensemble des systèmes que nous avons étudié. Pour de grands systèmes, nous avons évité de faire appel à des approches variationnelles (CI, MCSCF), pour lesquelles la précision des résultats dépend en partie du nombre de configurations (déterminants) incluses dans l'espace actif.

La DFT présente l'avantage de tenir compte simultanément des effets de relaxation et de corrélation électronique. Evidemment, le choix de la base est tout aussi primordial dans ce cas, comme le montrent les calculs réalisés sur les niveaux C 1s et N 1s de molécules modèles comme le pyrrole (C₄H₅N) et la pyridine (C₅H₅N) avec la base standard S(6-31G*) (tableau 3.6). Les valeurs calculées présentent une erreur systématique de plusieurs électron-volts par rapport à la référence (cc-pVQZ). Le traitement explicite de la corrélation électronique ne permet donc pas de réduire le désaccord constaté au niveau Hartree-Fock. Il est même amplifié puisque la variation de la corrélation, résultant de la relaxation incomplète du cortège électronique, est approximative dans le cas de la base S(6-31G*).

Compte tenu des performances remarquables des bases O(6-31G*) à traduire les effets de relaxation électronique, on peut espérer que la DFT soit capable de prendre en compte correctement la variation de l'énergie d'échange-corrélation entre l'état fondamental et celui de l'ion. Evidemment, la performance des résultats dépend du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les potentiels d'ionisation calculés pour une série de niveau de cœur avec la base O(6-31G*) sont comparables à ceux obtenus avec les bases cc-pVQZ, prises comme état de référence [43].

En conclusion, insistant sur la capacité à traduire les effets de relaxation (niveau Δ SCF), de corrélation induite (niveau Δ KS) et de repolarisation de la liaison chimique, l'optimisation d'une base 6-31G* pour l'état de l'ion permet d'accélérer la convergence vers la limite HF de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur, et d'atteindre ainsi des valeurs théoriques d'une précision comparable à celles obtenues avec les plus grandes bases disponibles.

Un code de calcul (FORTRAN) Hartree-Fock (RHF, UHF, ROHF), couplé avec une méthode Monte-Carlo et de recuit simulé a permis d'optimiser l'ensemble des bases de gaussiennes utilisées dans ce travail.

Molécule	6-31G* Standard	6-31G* Optimisée	cc-pVQZ	Expérience
Pyrrôle				
C*-C-N	291,60	289,75	290,00	289,80 [44]
C-C*-N	292,51	290,65	290,88	290,80 [44]
C-C-N*	408,39	406,09	406,26	406,15 [44]
Pyridine				
C-C-C*-N	293,04	291,28	291,50	291,30 [45]
C-C*-C-N	292,41	290,75	290,87	290,70 [45]
C*-C-C-N	292,71	290,94	291,17	290,90 [45]
C-C-C-N*	406,85	404,57	404,72	404,88 [44]

TABLEAU 3.6 – Energies d'ionisation ΔKS (en eV) des niveaux de cœur C 1s et N 1s du pyrrole et de la pyridine, calculées avec la fonctionnelle B3LYP pour la base 6-31G* standard et optimisée, et la base cc-pVQZ. Les mesures expérimentales sont indiquées à titre comparatif. L'étoile indique le site où le trou de cœur est réalisé. La correction relativiste est incluse dans le calcul de l'énergie [38].

3.6 Spectroscopie d'absorption X : simulation de spectres NEXAFS

Le greffage de molécules donne lieu à une chimie riche en nouvelles espèces (chimisorbées), dont la configuration (structurale, électronique) est parfois très différente de celle de la molécule isolée (dissociation de l'espèce adsorbée, transfert de charges molécule-substrat). Si la signature des chemins réactionnels correspondant au greffage de molécules complexes sur Si(001)-2×1 est encore prématurée, l'analyse des produits de réaction est possible à l'aide de techniques spectroscopiques X comme la photoémission (cf. chapitre 1) et/ou NEXAFS (cf. chapitre 2). Ces techniques permettent de caractériser à la fois l'environnement chimique des atomes et la géométrie des adsorbats de surface. Néanmoins, même si une présélection peut être réalisée à partir de considérations simples de liaisons chimiques, la grande diversité des modes d'adsorption rend difficile l'attribution des structures observées. C'est pourquoi, la simulation est un outil indispensable pour permettre d'isoler avec précision les signatures spectroscopiques des différents modes de greffage. Le calcul d'un spectre NEXAFS, sur des clusters regroupant plusieurs dizaines d'atomes, rend l'utilisation des approches multi-déterminants difficile. L'emploi de méthodes moins lourdes en temps de calcul est alors souhaitable. C'est la raison pour laquelle un module de calcul (STEX) de spectres (NEXAFS) a été intégré au code GAMESS(US), que nous utilisons localement.

3.6.1 L'approche STEX/HF

L'approximation dite "direct static exchange (STEX)", a été proposée pour la première fois par Hunt et Goddard en 1969. Elle a ensuite été adaptée pour le traitement des phénomènes de photo-absorption et photo-ionisation multiples dans le milieu des années 90 par H. Ågren. C'est une technique particulièrement peu coûteuse en temps de calcul, et bien adaptée pour décrire les états excités correspondant à des processus à un électron, comprenant les résonances, les états de Rydberg au voisinage du seuil du photo-ionisation ou bien les résonances de forme localisées dans le continuum de photo-ionisation. Dans cette approche, l'état excité est approché par un couplage entre l'état de l'ion (ou excité) et l'orbitale virtuelle, optimisée dans le champ (statique) de l'ion (ou état excité). Cette approximation peut être considérée comme physiquement convenable pour décrire l'excitation d'un électron de cœur.

STEX est aussi un modèle d'électrons indépendants, à canaux indépendants, approximation basée sur la séparation d'un calcul SCF de l'état de l'ion/excité et de l'optimisation de l'orbitale virtuelle. Si l'approximation des canaux indépendants, n'est pas complètement satisfaisante pour les excitations des états de valence, elle se justifie davantage d'un point de vue physique pour les processus concernant les excitations de cœur : (i) pour des éléments chimiques différents (C, N, O, F.) présents au sein d'une même molécule, la séparation énergétique entre les niveaux de cœur est très élevée ; (ii) dans le cas d'atomes de même espèce au sein d'un environnement différent le déplacement chimique est en général suffisant pour lever la dégénérescence des niveaux de cœur de mêmes espèces, de déplacements chimiques différents ; (iii) dans le cas de molécules symétriques le couplage vibronique conduit à une localisation du trou de cœur, suite à une brisure de symétrie de la molécule.

En outre, l'approche des canaux indépendants peut être facilement implémentée, puisqu'il est possible dès lors d'optimiser les orbitales occupées pour un état final ionisé ou excité par un calcul SCF. Ceci est un avantage non seulement pour le calcul des énergies d'excitation des principales résonances, mais aussi pour le calcul des intensités relatives. L'approche STEX est donc particulièrement bien adaptée pour les cas où les états excités, correspondant à des mono-excitations, sont dominants.

Dans l'approche STEX, un Hamiltonien mono-électronique, contenant un potentiel ($N-1$ électrons), résultant de la présence d'un trou en couche interne, est diagonalisé afin d'obtenir le spectre de photo-absorption d'un état simplement excité. L'ensemble des valeurs propres négatives, obtenues après diagonalisation, converge vers le seuil de photo-ionisation d'un opérateur de Fock modifié F_j , appelé l'Hamiltonien d'échange statique :

$$\hat{F}_j = \hat{h} + \sum_{i,i \neq j} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) + \hat{J}_j \pm \hat{K}_j \quad (3.68)$$

tel que :

$$F_j \phi_\varepsilon = \varepsilon \phi_\varepsilon \quad (3.69)$$

L'optimisation de l'orbitale excitée ϕ_ε est réalisée par dérivation de l'énergie électronique totale par rapport à cette orbitale :

$$\frac{\delta}{\delta \phi_\varepsilon} \left[E - \sum_{i,j} \varepsilon_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0 \quad (3.70)$$

L'énergie totale E de l'état final est donnée en vertu des règles de Condon-Slater exprimée dans la base des orbitales moléculaires :

$$E = \sum_{i \neq j, k} (h_{ii} + F_{ii}^{cf}) + F_{jj}^{cf} + F_{\varepsilon\varepsilon}^{cf} + (jj|\varepsilon\varepsilon) + (j\varepsilon|\varepsilon j) \quad (3.71)$$

où $(jj|\varepsilon\varepsilon)$ et $(j\varepsilon|\varepsilon j)$ sont respectivement les intégrales bi-électroniques coulombienne et d'échange. L'opérateur Hamiltonien \hat{h} et l'opérateur de Fock associé aux orbitales couches fermées restantes F^{cf} , s'expriment comme :

$$\hat{h} = \frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 - \sum_N \frac{Z_N e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \quad (3.72)$$

$$\hat{F}^{cf} = \hat{h} + \sum_{i \neq N1s} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (3.73)$$

L'orbitale ϕ_ε est simplement occupée et le signe du terme d'échange dépend de la nature singulet (+K_j) ou triplet (-K_j) de l'état final excité. L'ensemble du spectre calculé dérive du même potentiel. Les orbitales virtuelles optimisées sont maintenues orthogonales aux orbitales occupées, et déterminées à partir de la diagonalisation de l'Hamiltonien STEx à N-1 électrons, dans le champ statique de l'ion (ou état excité). Les valeurs propres négatives correspondent aux états liés, situés sous le potentiel d'ionisation. La position absolue de ces états est obtenue à partir d'un calcul Δ SCF du potentiel d'ionisation. La forme du spectre dépend alors du choix du potentiel (statique), utilisé pour l'optimisation des orbitales virtuelles. STEx est une technique peu coûteuse puisqu'elle est équivalente en temps de calcul à la réalisation d'une itération SCF supplémentaire à l'issue de la convergence SCF de l'état de l'ion ou de l'état excité. En revanche, les effets multi-électroniques (exemple : effet "shake-up"), qui peuvent toutefois être observés dans la région située au-delà du potentiel d'ionisation simple avec les résonances de forme, sont ici totalement négligés. Cet algorithme est intégré dans le code Hartree-Fock et dans le programme commercial GAMESS(US) à usage interne.

3.6.2 L'approche DFT

L'application de la DFT aux phénomènes de photo-ionisation de cœur présente l'intérêt que les effets de relaxation et de corrélation sont simultanément pris en compte. On peut alors espérer étendre ce formalisme aux processus de photo-absorption. Les énergies d'excitation Δ KS correspondent aux transitions électroniques du niveau de cœur $1s$ vers les états liés ou vers le continuum d'ionisation (σ^* , π^* , ion*). Cependant, à l'exception des premières transitions vers les états excités π^* localisés, l'approche Δ KS n'est plus vraiment fiable pour les états situés au voisinage du potentiel d'ionisation en raison de problèmes inhérents de convergence. Si la TD-DFT semble prometteuse dans ce domaine, nous n'avons, pour le moment, réalisé aucune étude sur le sujet, à l'exception de calculs de structures satellites, liées à des processus "shake-up", observés sur certains spectres de photoémission [46, 47]. L'alternative a consisté à calculer le spectre de photo-absorption à partir d'un potentiel statique, qui tient compte des effets de corrélation induits par la relaxation électronique au niveau DFT. Les énergies d'excitation sont déterminées à partir des valeurs propres des orbitales virtuelles, solutions des équations Kohn-Sham :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{virtual}^{KS} - \varepsilon_{1s}^{KS}$$

où $\varepsilon_{virtual}^{KS}$ correspond à la différence d'énergie entre la spin-orbitale KS $\varepsilon_{virtual}^{KS}$ et celle de l'orbitale de cœur ε_{1s}^{KS} .

Les énergies des orbitales virtuelles dépendent fortement du choix du potentiel ; si les écarts relatifs entre les pics sont, en général, correctement reproduits, les énergies absolues des transitions calculées diffèrent de plusieurs électron-volts des mesures expérimentales. Le spectre est alors recalé en énergie en procédant à un calcul Δ KS précis du premier état excité, en général la transition $1s \rightarrow$ LUMO. La correction relativiste est également incluse dans le calcul de l'énergie Δ KS [38] afin de tenir compte de l'ensemble des effets reportés dans l'équation 3.1. Les simulations réalisées au niveau DFT nécessitent l'emploi de grandes bases de gaussiennes (IGLOO III + diffuses), pour décrire correctement la structure électronique du site émetteur. En particulier, la prise en compte des états diffus est indispensable afin de bien représenter le domaine des transitions NEXAFS au voisinage du seuil de photo-ionisation (états de Rydberg), ce qui, compte-tenu des tailles de clusters utilisés (~ 50 atomes), pose un problème majeur puisque la convergence SCF des états excités n'est pas toujours réalisée de manière immédiate. Dans la plupart des cas possibles, nous avons remédié à ce problème en introduisant dans GAMESS(US), la possibilité de travailler avec des populations fractionnaires. En réalisant ainsi plusieurs calculs en cascade, où la population du trou en couche interne est progressivement décrétementée d'une valeur variant de 1 à 0, on atteint dans la plupart des cas la configuration électronique souhaitée.

3.6.3 Simulation du continuum

Au voisinage du potentiel d'ionisation, une marche caractéristique est observée dans les spectres NEXAFS. Elle correspond au saut vers le continuum d'ionisation. Au-delà de ce seuil, le continuum est caractérisé par des états correspondant soit à l'excitation d'un électron de cœur vers un état final quasi-lié (résonance de forme), soit à des pertes d'énergie ("shake-off", "shake-up"). Pour décrire la région relative au continuum du spectre, nous utilisons une procédure de "Stieljes Imaging" [48] qui convertit les états et forces d'oscillateurs (discrets) ε_i, f_i calculés à partir d'une base discrète d'un calcul "moléculaire" en une distribution ε_i^n, f_i^n , obtenue (théorie des moments) par recherche itérative (à l'ordre n) de la densité des forces d'oscillateurs, virtuellement indépendante de la base. Les effets de diffusions multiples ainsi que les processus multi-électroniques (shake-up) ne sont pas pris en compte dans cette procédure.

3.6.4 Prise en compte de l'état de spin

L'état de spin est conservé lors d'une transition électronique. Les systèmes excités en couche interne, que nous avons étudiés jusqu'à présent, sont à configuration couches ouvertes (un trou de cœur et un électron célibataire en couche de valence) singulet de spin. Les états singulets à couches ouvertes ne peuvent être décrits qu'à partir d'un couplage entre deux configurations de spin $|\alpha\beta\rangle$ et $|\beta\alpha\rangle$ (Generalized valence bond (GVB) method). Cependant, les programmes comme GAMESS(US) ne traitent que les états couches ouvertes triplet de spin. Cette correction d'échange singulet-triplet peut se révéler dans certains cas importante (de l'ordre de 0,5 eV). Il est donc nécessaire d'en tenir compte. Une approche Δ KS, combinée avec la méthode des sommes, proposée par Ziegler *et al.* [49], est alors utilisée. Elle consiste à déterminer l'énergie de la configuration singulet de spin à couche ouverte ($|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle$) à partir des états de spin triplet ($|\alpha\beta + \beta\alpha\rangle$) et ($|\alpha\beta\rangle$). Considérons la fonction d'onde $\Phi_{unr,S}$ de composante $M_S=0$. Elle peut s'exprimer de façon générale comme une combinaison linéaire d'états purs triplet (T) et singulet (S) de spin comme :

$$\Phi_{unr,S} = a\Phi_S + b\Phi_T \quad (3.74)$$

avec $a^2 + b^2 = 1$.

L'application de l'opérateur de spin S^2 sur la fonction $\Phi_{unr,S}$ permet de déterminer l'expression de b, telle que :

$$b^2 = \frac{1}{2} \langle \Phi_{unr,S} | S^2 | \Phi_{unr,S} \rangle \quad (3.75)$$

L'énergie $E_{unr,S}$, donnée par :

$$E_{unr,S} = \langle \Phi_{unr,S} | H | \Phi_{unr,S} \rangle = a^2 \langle \Phi_S | H | \Phi_S \rangle + b^2 \langle \Phi_T | H | \Phi_T \rangle \quad (3.76)$$

permet d'extraire l'expression de l'énergie de l'état singulet pur E_S :

$$E_S = \frac{E_{unr,S} - b^2 E_T}{1 - b^2} \quad (3.77)$$

La différence d'énergie entre l'état singulet et triplet est donnée par :

$$\Delta_{ST} = E_S - E_T = \frac{E_{unr,S} - E_T}{1 - b^2} \quad (3.78)$$

Dans le cas particulier où $|\Phi_{T,S}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha\beta \pm \beta\alpha\rangle$, $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$, E_S prend la valeur :

$$E_S = 2E_{unr,S} - E_T \quad (3.79)$$

Cette procédure a été introduite dans le code GAMESS(US) afin de pouvoir déterminer les énergies d'excitation pour des états singulets de spin dans la configuration $|\alpha\beta\rangle$.

3.7 Modélisation de la surface Si(001)

Les calculs de structures électroniques (point d'énergie, optimisation de géométrie) ont été effectués à un niveau DFT, à l'aide du programme GAMESS(US) [50]. La surface de silicium est modélisée par différentes tailles et formes de clusters, qui dépendent du nombre de dimères de silicium impliqués dans le mode d'adsorption d'une molécule sur la surface Si(001).

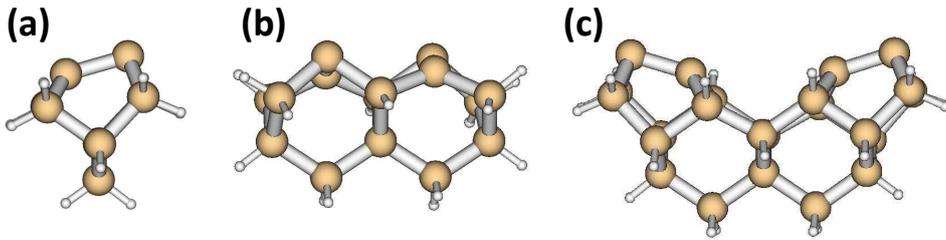


FIGURE 3.1 – Clusters utilisés pour modéliser les sites d'adsorption de la surface Si(001)-2×1 : (a) Si_9H_{12} représente un dimère, (b) $Si_{15}H_{16}$ deux dimères d'une même rangée et (c) $Si_{23}H_{24}$ deux dimères de deux rangées voisines.

Quand un seul dimère entre en jeu, un cluster Si_9H_{12} (figure 3.1 (a)) est utilisé. Lorsque deux dimères de silicium sont nécessaires dans le mode d'adsorption, deux clusters sont alors envisagés : le premier représente deux dimères adjacents d'une même rangée ($Si_{15}H_{16}$ figure 3.1 (b)) ; le second simule deux dimères adjacents de deux rangées différentes ($Si_{23}H_{24}$ figure 3.1 (c)). Pour l'ensemble des optimisations de géométries réalisées, les atomes issus de la couche la plus profonde sont maintenus fixes. A l'exception des dimères de silicium de surface, tous les atomes

de silicium sont terminés par des atomes d'hydrogène afin de conserver l'hybridation sp^3 du réseau diamant des atomes du volume.

Pour tous les calculs, la première étape consiste à rechercher l'extremum (minimum) local de la surface d'énergie potentielle du système (optimisation de géométrie). Cette étape s'avère être la plus coûteuse en temps de calcul. C'est la raison pour laquelle, les optimisations de géométrie des clusters ont été réalisées en utilisant des pseudo-potentiels sur les atomes de silicium (bases SBKJC [51]).

Deuxième partie

Adsorption de l'ammoniac et de
diamines sur la surface Si(001)-2×1

Chapitre 4

La surface de silicium Si(001)- 2×1

Le silicium est un élément issu de la même colonne du tableau périodique que celle du carbone et possède donc une structure électronique de valence similaire. Il possède quatre électrons de valence, pouvant ainsi former quatre liaisons covalentes dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier. Dans ce cas, l'atome de silicium présente une hybridation de type sp^3 . La structure cristallographique du silicium correspond à une structure de type diamant, structure cubique faces centrées dont les sites tétraédriques sont à moitié occupés.

4.1 Reconstruction de surface

La chimie d'une surface est essentiellement liée à la géométrie et à la structure électronique des atomes de cette surface. Lorsque l'on coupe un monocristal de silicium suivant un plan (001), chaque atome de silicium de cette nouvelle surface se retrouve avec deux liaisons pendantes pointant vers le vide, possédant chacune un électron célibataire. La structure de cette surface non reconstruite est présentée sur la figure 4.1 (a) et (b). Ces atomes se déplacent latéralement et se lient deux à deux, minimisant alors l'énergie de surface. Des rangées de dimères sont ainsi créées dans la direction $[\bar{1}10]$. Cette reconstruction a été proposée pour la première fois à partir de diagrammes de diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction), en 1959 par Schlier et Farnsworth [52]. Depuis elle a été confirmée par microscopie à effet tunnel (STM Scanning Tunneling Microscopy [53]) et par des calculs théoriques [54].

Cependant, la question des dimères symétriques ou asymétriques a longtemps été discutée. Leur structure est spécifiée par le type de liaison entre les atomes de silicium. Un dimère symétrique est formé d'une liaison covalente (figure 4.1 (d)), tandis qu'un dimère asymétrique possède aussi une composante ionique (figure 4.1 (e)). Chadi a prédit le premier, par des calculs théoriques [55], que le dimère asymétrique était plus stable que le symétrique. En effet, pour

un dimère symétrique, chaque atome de silicium possède un électron célibataire. Un transfert de charge d'un atome de silicium vers l'autre conduit à une asymétrisation du dimère, laissant ainsi un atome de silicium riche en électrons (atome en position haute) tandis que l'autre en est très appauvri (atome en position basse), conférant ainsi à la liaison un caractère ionique. Ce gain ou cet appauvrissement est marqué par une inclinaison des dimères, pouvant se faire en phase ou en antiphase le long d'une rangée de dimères ou perpendiculairement à cette rangée. Ce dernier modèle est actuellement largement accepté [2, 3, 56].

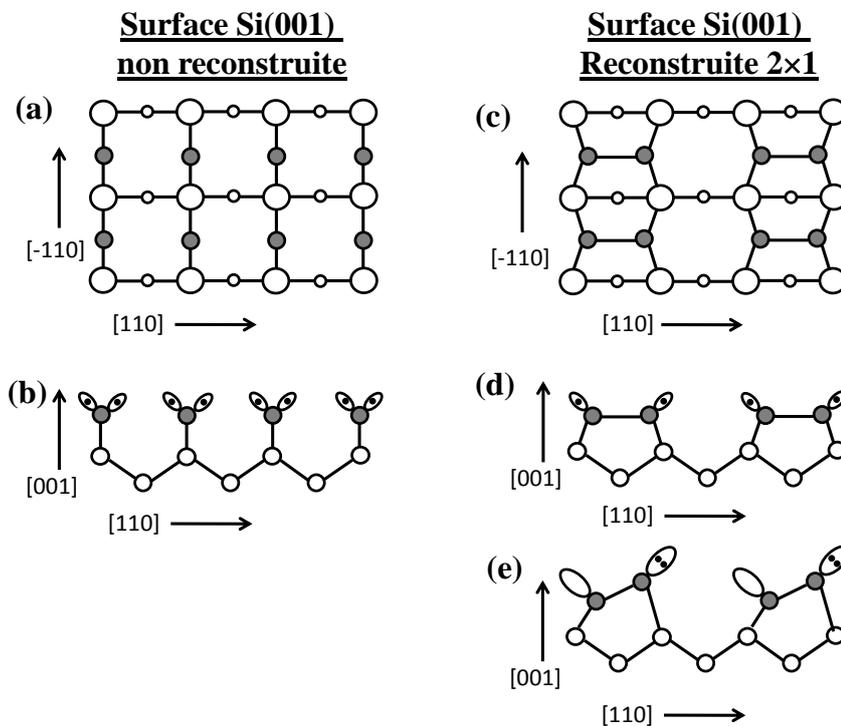


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de la surface $Si(001)$ non reconstruite (modèles (a) et (b)), et de la surface reconstruite 2×1 (modèle (c)), symétrique (modèle (d)) ou asymétrique (modèle (e)).

Au-delà d'une certaine température, l'agitation thermique permet aux dimères de franchir une barrière de potentiel, leur permettant ainsi d'osciller rapidement entre deux états inclinés. La fréquence d'oscillation est telle à 300 K, que les images STM ne permettent pas de distinguer l'asymétrie des dimères, mais une moyenne temporelle des deux inclinaisons possibles du dimère.

Une image STM des états occupés de la surface propre $Si(001)$ à 300 K est présentée sur la figure 4.2. Les rangées de dimères y sont visibles, et indiquées par une droite sur l'image. Les structures brillantes blanches ou noires sont liées à des impuretés ou des défauts de surface. Autour de ces sites, une oscillation statique des dimères est observable (indiquée par des cercles

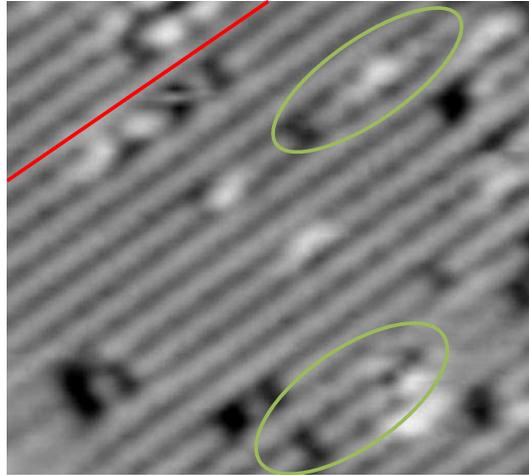


FIGURE 4.2 – Image STM des états occupés de la surface propre de $Si(001)$. La taille de l'image est de $100 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$, et la tension de $V_b = -2,9 \text{ V}$.

sur la figure 4.2). Il a été observé, par STM [57, 58], et calculé par des méthodes *ab-initio* [59], qu'à proximité des défauts ou des bords de marches, les dimères peuvent être bloqués dans une configuration asymétrique, expliquant ainsi cette oscillation statique.

4.2 Les surfaces nominale et vicinale

La surface de silicium reconstruite 2×1 est composée de terrasses, dont les marches sont d'une hauteur atomique, qui implique que les dimères sont orientés perpendiculairement d'une terrasse à l'autre. Le silicium d'une terrasse donnée présente une rangée de liaisons pendantes orientées dans une même direction. Comme les orbitales sp^3 du silicium pointent vers les sommets d'un tétraèdre, la direction des liaisons pendantes dans le plan de la surface tourne de 90° , d'une marche monoatomique à l'autre. La surface reconstruite présente donc des domaines reconstruits 2×1 et 1×2 , orientés orthogonalement l'un par rapport à l'autre (figure 4.3 (a)). Cette surface est couramment appelée surface nominale.

Pour certaines expériences, telles que pour le NEXAFS, il est important d'avoir une surface qui comporte des rangées de dimères orientés dans la même direction. La surface vicinale présente de telles propriétés. Elle est obtenue par une coupe du silicium diamant sur un plan dont la normale fait un petit angle ($\alpha = 4-5^\circ$) par rapport à la direction cristallographique [001] (figure 4.3 (b)). Dans ce cas, les dimères sont orientés parallèlement aux bords de marches, dont les hauteurs sont diatomiques [60, 61].

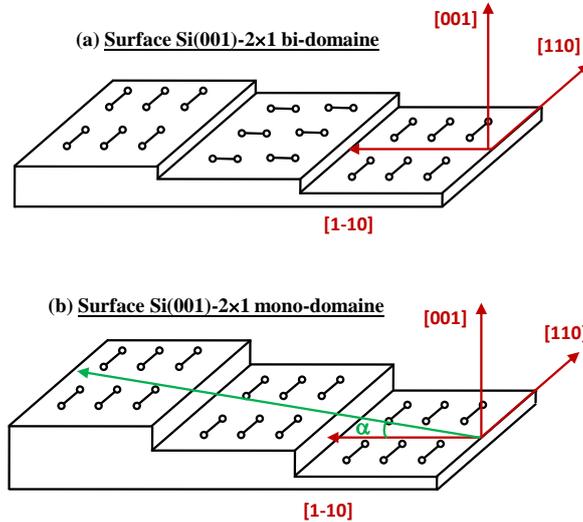


FIGURE 4.3 – Représentation schématique (a) d’une surface bi-domaine, obtenue par clivage du solide selon l’axe cristallographique $[001]$, (b) d’une surface vicinale dont le clivage s’est fait avec un angle $\alpha = 5^\circ$ par rapport à ce même axe.

4.3 Effet de surface et du dopage

Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect de 1,12 eV. Les propriétés électroniques d’un semi-conducteur sont contrôlées par la concentration des porteurs de charge (électrons, trous) et la position du niveau de Fermi. Dans un semi-conducteur pur, la position du niveau de Fermi se situe approximativement au milieu du gap. Dans un semi-conducteur dopé, un type de porteur de charge prédomine : pour le semi-conducteur dopé n (type n), des électrons supplémentaires sont issus d’atomes dits donneurs (le phosphore par exemple), et pour le semi-conducteur dopé p (type p), les trous sont issus d’atomes dits accepteurs (le bore par exemple). Le niveau de Fermi varie dans le gap en fonction du dopant utilisé. Pour un dopage de type p , le niveau de Fermi est proche du haut de la bande de valence, tandis que pour un type n , il est proche du bas de la bande de conduction.

A la surface, c’est l’énergie des états de surface, associés aux défauts ou aux adsorbats, qui importe et la position du niveau de Fermi dans le gap peut ainsi différer de celle du volume. La figure 4.4 montre la courbure de bande qui peut se former, quand un semi-conducteur dopé n présente son état de surface dans le gap. Les électrons sont transférés du niveau de l’atome donneur, situé dans la région de la surface, vers les états de surface, créant une zone de déplétion. Dans cette zone, un champ électrostatique est généré, du fait des charges positives non neutralisées, créées par l’ionisation du donneur. Ce champ induit alors cette courbure de

bande à la surface. Notons que l'occupation des états de surface, et donc la largeur de la zone de déplétion, peut être altérée par l'adsorption de molécules.

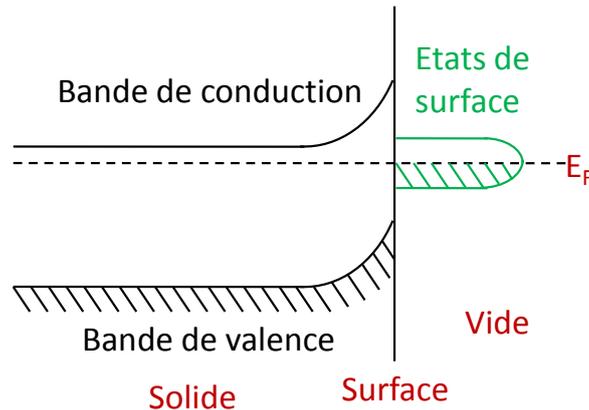


FIGURE 4.4 – Représentation schématique d'une courbure de bande due aux états de surface dans un semi-conducteur dopé n .

Photovoltage :

Une étude, menée par J. E. Demuth *et al.*, a montré que la température joue un rôle important dans la courbure de bande de surface lorsque la surface est éclairée (création de paires électrons-trous) [62]. Sur la figure 4.5, une représentation schématique du diagramme d'énergie de bande est représentée, pour un échantillon de silicium dopé n , décrivant l'effet de la température sur les courbures de bandes. La variation de la courbure de bande est représentée en énergie par V_S . Cette dernière est générée par les charges négatives à la surface qui produisent une zone de déplétion dans la région de la surface.

Une variété de processus issus d'une excitation, tels que l'émission Auger ou la diffusion des électrons secondaires, crée des électrons et des trous dans l'échantillon, représentant les charges mobiles dans la zone de déplétion. A température ambiante, cette charge se recombine suffisamment rapidement, pour ne pas altérer l'équilibre du potentiel électrostatique dans la région de la surface. Ces auteurs montrent que pour des températures suffisamment basses, la mobilité des porteurs de charge est réduite et entraîne un champ électrostatique qui n'est pas à l'équilibre, annulant ainsi la courbure de bande présente dans la région de la surface. Ce champ électrostatique est représenté sur la figure 4.5 par des charges positives, qui équilibrent les charges négatives à la surface.

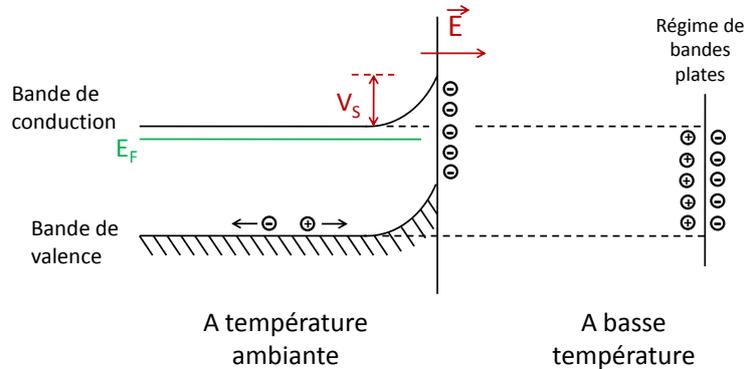


FIGURE 4.5 – Représentation schématique d'un diagramme de bande pour une surface de silicium dopée n , lorsque la surface est éclairée, à température ambiante (lignes pleines) et à basse température (lignes pointillées). La variation de courbure de bande est notée V_s .

4.4 Préparation des surfaces

La préparation des échantillons est primordiale pour l'étude de surface, car elle régit la qualité de la reconstruction de la surface.

Le silicium utilisé dans le cadre de cette thèse est dopé au phosphore, dopage n , de façon à atteindre une résistivité de $\sim 0,003 \Omega \cdot \text{cm}$, qui facilite le passage d'un courant dans l'échantillon, lors d'un chauffage par effet Joule à température ambiante. Les surfaces sont initialement recouvertes d'une couche d'oxyde natif protectrice. Dans un premier temps, l'échantillon est chauffé à 600°C , par effet Joule, pendant 8 à 12 heures, sous ultra-haut vide (dans la gamme des 10^{-10} mbar) afin de désorber les contaminations de surface, tout en conservant la couche d'oxyde. Dans un second temps, cette surface subit un flash thermique rapide (environ 10 secondes) à 1250°C , toujours dans une gamme de pression de l'ordre de 10^{-10} mbar ; ce flash est répété plusieurs fois (au minimum quatre fois). Par ce procédé, la couche native d'oxyde est retirée et la mobilité des atomes à cette température permet la reconstruction de surface.

La propreté et la reconstruction de ces surfaces sont vérifiées par LEED, par l'intensité des états de surface du niveau de cœur Si $2p$ et par l'inspection des régions C $1s$, N $1s$ et O $1s$.

4.5 Caractérisation de la surface par XPS

La rupture de la périodicité tridimensionnelle du volume à la surface engendre un changement dans la structure électronique des premiers plans de silicium. De nouveaux états spécifiques peuvent être mis en évidence sur les spectres de photoémission du niveau de cœur Si $2p$. Ces états sont liés au transfert de charge de l'atome en position basse du dimère vers celui en posi-

tion haute, appelé ODA (Outer Dimer Atom), dans le modèle des dimères asymétriques. A 120 K, il est possible de tenir compte de la contribution des atomes de silicium allant jusqu'au deuxième plan atomique sous la surface. Un spectre de photoémission du niveau de cœur Si 2p, obtenu à 120 K, est présenté sur la figure 4.6.

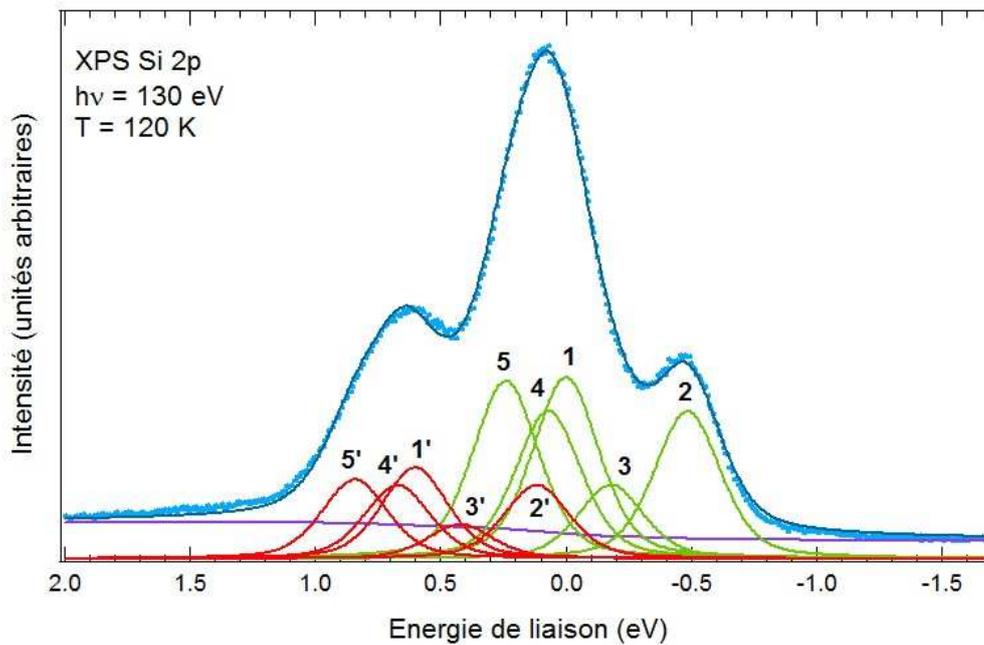


FIGURE 4.6 – Spectre de photoémission du Si 2p à 120 K d'une surface propre de silicium (001), avec une énergie incidente de photons de 130 eV. Le faisceau est perpendiculaire à la surface et l'angle d'émission des photoélectrons de 60° .

Ce spectre a été mesuré pour une énergie de photon incidente de 130 eV, c'est-à-dire dans des conditions de grande sensibilité à la surface. Dans un premier temps, un fond de Shirley lui a été soustrait puis le spectre a pu être décomposé en dix structures. Pour cette décomposition spectrale, des pseudo-voigts ont été utilisées. Afin de tenir compte de certaines réalités physiques, des contraintes ont été imposées. L'écart spin-orbite a été fixé à 0,602 eV avec un rapport d'intensité de 0,5.

Les valeurs des composantes sont regroupées dans le tableau 4.1, et sont en accord avec la littérature [20,22]. La composante 1 est due aux atomes de silicium du volume, les composantes 2 et 4 correspondent respectivement aux atomes de silicium en positions haute et basse du dimère de silicium, et la composante 5 représente les atomes de la seconde couche atomique. En revanche, l'origine du pic X reste confuse. *Landemark et al.* l'attribuent soit à la moitié des atomes de la troisième couche, soit aux défauts de surface [20]. Jusqu'à ce jour, l'attribution de ce pic à une espèce spécifique n'a pas été démontrée.

Numéro du pic	Position (eV)	Poids (%)	Attribution	Composante Si
1	0,000	16,8	Si du volume	Si $2p_{3/2}$
2	-0,485	13,6	Si position haute du dimère	
3	-0,180	6,8	Composante X	
4	0,070	13,7	Si position basse du dimère	
5	0,240	16,5	Deuxième couche de silicium	
1'	0,602	8,5	Si du volume	Si $2p_{1/2}$
2'	0,117	6,8	Si position haute du dimère	
3'	0,422	3,2	Composante X	
4'	0,672	6,8	Si position basse du dimère	
5'	0,842	7,3	Deuxième couche de silicium	

TABLEAU 4.1 – Tableau regroupant toutes les composantes du Si 2p de la figure 4.6, avec leurs positions (eV), leurs poids spectraux (%) et leurs attributions.

A 300 K, il est possible de décomposer nos spectres en trois contributions après soustraction de la composante Si $2p_{1/2}$, ce qui se révèle suffisant dans le cadre de notre étude. Ces trois contributions correspondent à la composante Si $2p_{3/2}$, à celle des ODA et à celle du premier état d'oxydation du silicium.

4.6 Réactivité de la surface

Les dimères de la surface Si(001)-2 × 1 sont extrêmement réactifs, même sous ultra-haut vide, et la probabilité de collage de molécules organiques reste proche de 1 à température ambiante [56]. La spécificité électronique de cette surface permet d'appliquer les règles de la chimie organique, en considérant le dimère de silicium comme étant le réactif.

4.6.1 Le dimère de silicium

La liaison du dimère de silicium est composée d'une liaison σ et d'une liaison π faible dont l'énergie est évaluée entre 2 et 8 kcal.mol⁻¹, tandis que celle d'un alcène est de l'ordre de 64 kcal.mol⁻¹. Comme l'atome de silicium en position basse confère sa charge vers celui en position haute, il en découle que le premier a un caractère électrophile tandis que le second possède un caractère nucléophile. La séparation des charges entre ces deux atomes donne naissance à un caractère zwitterionique. Le dimère peut donc être impliqué dans des réactions de type acide/base de Lewis. Dans ce cas, l'atome de silicium en position basse, chargé positivement, réagira facilement avec une base de Lewis.

4.6.2 Sélectivité des modes d'adsorption

Une réaction chimique est contrôlée par les vitesses de formation des produits (aspect cinétique), et par la stabilité relative en énergie des produits (aspect thermodynamique). Quel est l'aspect principal qui régit les réactions observées sur la surface de silicium ?

Pour des faibles températures, pour lesquelles peu d'énergie thermique est accessible, le chemin réactionnel possédant la plus petite barrière d'activation sera dominant, conduisant ainsi au mode d'adsorption majoritaire. Si l'on suit ce raisonnement, en augmentant la température, une quantité suffisante d'énergie thermique serait accessible et toutes les barrières d'activation des différentes espèces pourraient être franchies. Alors, la réaction serait sous contrôle thermodynamique, et la distribution des produits serait dictée par les différences relatives en énergie des produits finaux. Toutefois, cette approche est possible en solution, mais ne fonctionne pas dans le cas des surfaces. Dans le cas d'adsorbats chimisorbés sur la surface de silicium, une hausse de température entraîne le plus souvent la dissociation de la molécule et ne permet pas d'atteindre les géométries thermodynamiquement plus stables [56]. La distribution des produits sur une surface de silicium Si(001)-2×1 est donc sous contrôle cinétique.

Chapitre 5

Adsorption de l'ammoniac sur silicium Si(001)-2×1

Une amine est un composé organique, dérivé de l'ammoniac (NH_3), dont une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène sont remplacés par un groupement carboné. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la réaction de l'ammoniac sur la surface Si(001). La compréhension des modes d'adsorption de l'ammoniac, molécule modèle pour les amines, est une étape importante, afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux de molécules plus complexes, telles que les diamines.

Outre son statut de molécule modèle, l'étude des modes d'adsorption présente aussi un intérêt propre non négligeable, puisque les surfaces de silicium Si(001) modifiées par adsorption d'ammoniac peuvent être exploitées pour greffer des molécules organiques multi-fonctionnelles d'intérêt technologique, sans encourir le risque de produire plusieurs modes d'adsorption, ce qui est très souvent le cas sur une surface propre [3, 11]. Par exemple, il a été montré que le tetrakis(diméthylamido)titane, molécule organométallique, réagit avec le groupe Si-NH₂, formé par adsorption de NH₃, à 300 K dans des conditions de ultra-haut vide [63]. Dans le domaine de l'assemblage supramoléculaire, le fragment NH₂ sur Si(001) peut contrôler la croissance cristalline d'un solide moléculaire, comme la phtalocyanine de cuivre, par la répulsion entre le système π de la molécule déposée et le doublet non-liant de l'amine [64]. Ces deux récentes observations réaffirment l'intérêt de l'étude de ce système, ainsi que l'intérêt de contrôler la géométrie d'adsorption de l'ammoniac sur Si(001).

Un grand nombre d'études de photoémission a été consacré à l'ammoniac sur Si(001) [65–68] afin de caractériser sa structure électronique. Nous présentons, dans les sections suivantes, des spectres XPS à haute résolution (~ 80 meV) ainsi que des spectres NEXAFS de NH₃ sur Si(001).

Ces spectres ont été obtenus sur la ligne de lumière TEMPO, du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France), après une étude préliminaire sur la ligne I511-1 du synchrotron MAX-LAB (Lund, Suède). Ces nouvelles données expérimentales sont interprétées à l'aide de calculs DFT.

5.1 Etat de l'art pour l'étude de l'ammoniac sur Si(001)

5.1.1 Modes d'adsorption de l'ammoniac sur la surface Si(001)

De nombreuses études montrent que l'ammoniac se dissocie sur la surface de silicium Si(001). Les espèces identifiées sur la surface en dessous de 300 K diffèrent selon les articles et les méthodes utilisées (i) NH_2 et H [69–71], (ii) NH et H [72] et (iii) H et N (l'atome N migre à l'intérieur de l'échantillon) [72–74]. Cependant, d'après des études infra-rouges, les fragments NH_2 et H ont été clairement identifiés [70, 75]. Ainsi, a-t-il été établi que l'ammoniac se dissocie sur la surface, formant majoritairement les espèces NH_2 et H adsorbées entre 90 et 300 K.

Certains travaux ont proposé que de faibles quantités de NH_3 non dissocié pourraient exister sur cette surface, à basse température. Des spectres de photoémission dans l'ultra-violet (UPS) ont signalé l'existence de l'espèce moléculaire NH_3 sur Si(001) à 80 K [76]. Takaoka *et al.* ont montré, en utilisant des techniques de faisceau moléculaire [77], la présence d'un précurseur moléculaire sur la surface. Des calculs théoriques [71, 78–80], ont élucidé le chemin réactionnel de l'adsorption de l'ammoniac sur Si(001). Ce chemin réactionnel est présenté sur la figure 5.1.

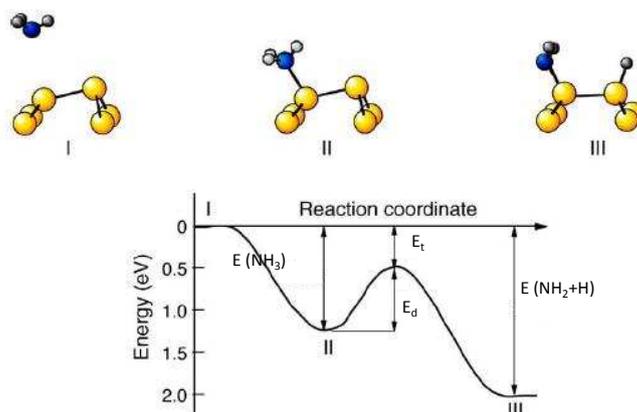


FIGURE 5.1 – Modèle schématique du processus d'adsorption de NH_3 sur Si(001), et diagramme de potentiel correspondant. D'après : J. Yoshinobu, *Physical properties and chemical reactivity of the buckled dimer on Si(001)*, *Prog. Surf. Sci.*, 77, 2004, 37.

D'après ce modèle, lors de la première étape, NH_3 interagit avec l'atome de silicium appauvri

en électron, avec une énergie d'adsorption $E(\text{NH}_3)$ comprise entre 0,9 et 1,4 eV [71, 78–80]. L'état moléculaire NH_3 se dissocie en NH_2 et H, en passant une barrière d'activation E_d , valant entre 0,5 et 1,0 eV. L'état de transition, E_t , entre ces deux états (moléculaire et dissocié) est localisé entre 0,2 et 0,5 eV en dessous de l'origine des énergies (molécule libre et surface à l'infini). Expérimentalement, Takaoka *et al.* estiment que l'état de transition est localisé autour de 0,17 eV [77].

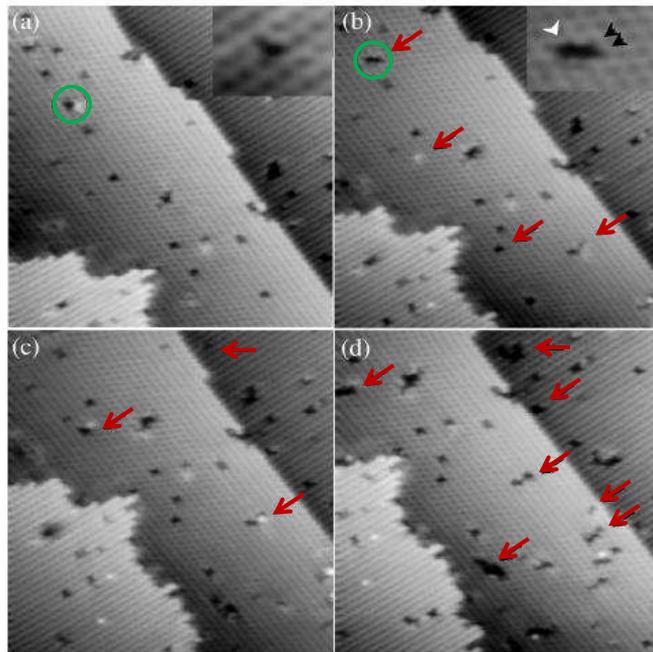


FIGURE 5.2 – Images STM de la surface $\text{Si}(001)\text{-}c(4\times 2)$ à 65 K, après exposition à NH_3 , pour des doses de 0,3 (a), 0,4 (b), 0,5 (c) et 0,7 L (d). Pour l'image (d) le taux de recouvrement correspondant est $\theta \sim 0,02$. $V = -2$ V, $I = 0,1$ nA. D'après : M. Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu. **Microscopic observation of precursor-mediated adsorption process of NH_3 on $\text{Si}(100)c(4\times 2)$ using STM.** *Phys. Rev. B*, 68, 2003, 235322.

Des images STM, réalisées par Hossain *et al.*, de l'ammoniac sur silicium à 65 K ont également été analysées [81]. La figure 5.2 (a)-(d) présente des images STM des états occupés, sur la même zone de la surface, pour des doses de NH_3 croissantes. Les flèches sur les figures 5.2 (b)-(d) permettent d'identifier les changements liés à une nouvelle exposition de la surface à NH_3 . Parmi les sites qui ont réagi, la plupart des taches observées sont sombres ; cependant, une petite quantité de taches brillantes sont également visibles. Les auteurs montrent que la taille minimum d'une tache sombre, causée par l'adsorption de NH_3 , implique un seul dimère, comme le montre l'encadré sur la figure (a). Les taches brillantes sont stables lors des mesures STM à 65 K. Cependant, avec l'augmentation de la dose d'ammoniac, les taches brillantes deviennent

sombres (cet effet peut être observé sur le site encerclé sur les figures (a) et (b)). L'existence d'une tache brillante et sa conversion en site sombre, après ajout d'ammoniac, a été confirmée par les auteurs, grâce à la reproductibilité de cette expérience. Les auteurs attribuent respectivement les taches sombres et brillantes à des espèces dissociées et des espèces moléculaires. Cette étude confirme le processus de dissociation (figure 5.1) pour lequel l'ammoniac adsorbé passe de l'état moléculaire (taches brillantes) à l'état dissocié (taches sombres). Ces images montrent également que l'adsorption d'une seconde molécule d'ammoniac se fait préférentiellement près d'un site déjà occupé (taches sombres), indiquant la possibilité de formation d'îlots. Cette hypothèse est confirmée par une image STM, présentée sur la figure 5.3, pour de hauts taux de recouvrement, sur laquelle il est possible de voir plusieurs îlots auto-organisés (encadrés sur la figure), à différents endroits de la surface.

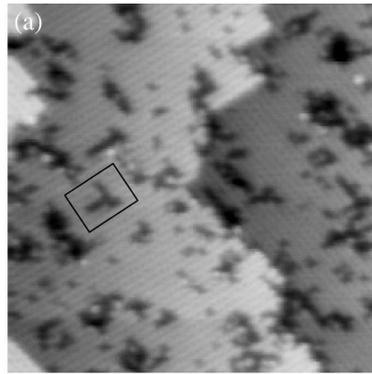


FIGURE 5.3 – Images STM de la surface $Si(001)-c(4\times 2)$ à 65 K, après exposition à NH_3 , pour un taux de recouvrement correspondant de $\theta \sim 0,2$. $V=-2$ V, $I=0,04$ nA, taille de la zone = 36×36 nm². D'après : M. Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu. **Microscopic observation of precursor-mediated adsorption process of NH_3 on $Si(100)c(4\times 2)$ using STM.** *Phys. Rev. B*, 68, 2003, 235322.

5.1.2 Sites d'adsorption

Les sites d'adsorption et leurs distributions relatives sur la surface restent, en revanche, une grande problématique. Plusieurs agencements des fragments NH_2 et H peuvent être envisagés au sein d'une même rangée de dimères. Ils peuvent soit se greffer sur le même dimère ("on-dimer"), soit sur deux dimères adjacents d'une même rangée ("inter-dimer"). Lorsque ces deux fragments s'adsorbent sur le même dimère, le taux de couverture est de 0,5 monocouche (MC), correspondant à un atome d'azote par dimère; cette valeur est compatible avec les résultats obtenus par spectrométrie de masse ($0,50 \pm 0,15$ MC) [25]. De récentes images STM à 300 K, publiées par Owen *et al.* [27] et Bowler *et al.* [26], sont interprétées en mode d'adsorption "on-

dimer”. Selon eux, les fragments NH_2 et H ne présentent pas le même contraste : NH_2 est plus “brillant” que H pour une tension de -2 V. Les groupements NH_2 s’aligneraient du même côté de la rangée de dimère (mode linéaire) ou seraient disposés alternativement (mode zig-zag), avec une proportion statistique linéaire : zig-zag proche de 1 : 1 à 300 K [27]. Ces modes d’adsorption sont présentés sur la figure 5.4. Cependant, une autre analyse STM de l’adsorption de NH_3 sur Si(001), faite par Chang *et al.* [82–84], remet en question cette interprétation. Ils supposent que le mode d’adsorption est “inter-dimer” (les fragments NH_2 et H sont situés du même côté de la rangée), laissant des atomes de silicium qui n’ont pas réagi en position haute (cf. chapitre 4) de l’autre côté de cette même rangée. Leurs travaux montrent également une grande proportion du mode zig-zag à 300 K pour de hauts taux de couverture, infirmant ce qui est observé par Bowler et Owen.

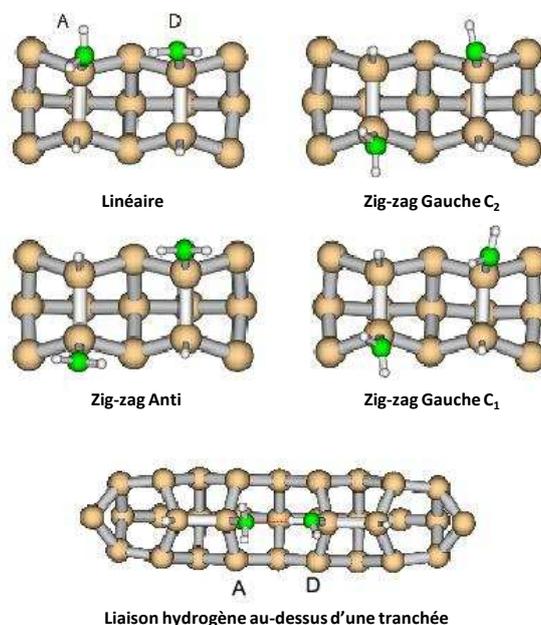


FIGURE 5.4 – Modes d’adsorption de l’ammoniac sur la surface $\text{Si}(001)-2\times 1$, en supposant une dissociation de la molécule en deux fragments H et NH_2 sur le même dimère. Ces images sont le résultat de calculs DFT, utilisant un cluster $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ pour deux dimères adjacents d’une même rangée et un cluster $\text{Si}_{33}\text{H}_{30}$ pour deux dimères de deux rangées adjacentes. Les atomes d’hydrogène, d’azote et de silicium sont respectivement représentés par des sphères blanches, vertes et marron. Les atomes d’hydrogène utilisés pour passiver le cluster ne sont pas représentés. La nomenclature est la suivante : A (H-accepteur) et D (H-donneur).

En revanche, les spectres infra-rouge ne permettent pas de conclure avec certitude quant à la distribution relative des modes d’adsorption linéaire ou zig-zag. Ces études sont basées sur la

sensibilité des fréquences d'élongation du fragment Si–H par rapport à la formation de liaisons hydrogènes entre deux fragments NH₂ dans le cas d'un mode d'adsorption linéaire. Un article indique un mode d'adsorption zig-zag [75], tandis que des travaux plus récents montrent une adsorption majoritaire en mode linéaire (linéaire : zig-zag = 2 : 1) [85].

Il est possible d'envisager la formation d'une liaison hydrogène entre deux fragments NH₂ en mode linéaire, en raison de leur proximité, contrairement au mode d'adsorption zig-zag. Lors de la création d'une liaison hydrogène, un des atomes d'azote est donneur, l'atome d'hydrogène qu'il porte est impliqué dans cette liaison, tandis que l'autre est accepteur, indiqués respectivement par la lettre D et A sur la figure 5.4. Des calculs DFT périodiques utilisant l'approximation du gradient généralisé, réalisés par Rignanese *et al.*, chiffrent la différence en énergie de liaison entre l'atome donneur et l'atome accepteur à 0,4 eV, pour une distance azote-azote de 3,42 Å [86]. Ainsi, un spectre XPS du niveau de cœur N 1s, à haute résolution, permettrait-il de détecter la formation d'une liaison hydrogène, créée entre deux fragments NH₂, issus du mode linéaire. L'impact considérable d'une faible interaction intermoléculaire sur les énergies de liaison des niveaux de cœur a été confirmé par de récents calculs DFT, réalisés par notre équipe, utilisant une fonctionnelle hybride B3LYP sur un système présentant des géométries d'adsorption similaires : la surface Si(001)-2×1 recouverte d'eau, dissociée en deux espèces Si–H et Si–OH [87]. La différence en énergie de liaison entre un atome accepteur et un donneur, séparés d'une distance O–O de 3,373 Å (proche de celle entre les deux atomes d'azote), est de 0,28 eV. Cependant, puisqu'un seul pic est observé sur les spectres de photoémission du niveau de cœur N 1s d'une surface recouverte d'ammoniac, Rignanese *et al.* concluent que les calculs DFT permettent d'exclure l'hypothèse d'un mode d'adsorption linéaire.

La diffraction de photoélectrons (PED pour PhotoElectron Diffraction) du niveau N 1s, résolue en angle et en énergie, combinée à de multiples calculs théoriques, peut fournir de précieuses informations sur la géométrie d'adsorption. Dans le travail de Franco *et al.* [88], les distances Si–N et les angles des liaisons sont déduits des mesures PED, à partir des données expérimentales du modèle de l'amine isolée, qui ne présente pas de liaison hydrogène avec un autre fragment. Widjaja et Musgrave ont montré à l'aide de calculs DFT [89], que le motif formé par le système NH₃/Si(001)-2×1 est déterminé par un équilibre subtil entre deux mécanismes :

- interaction molécule/substrat : une espèce moléculaire adsorbée (NH₃) neutralise (“poisoning” est le terme utilisé par ces auteurs) l'atome de silicium du dimère voisin, situé du même côté de la rangée. L'adsorption d'une seconde molécule est plus favorable, si elle s'adsorbe sur le dimère voisin, de l'autre côté de la rangée, conduisant ainsi à un motif zig-zag.
- interaction intermoléculaire : les interactions entre une espèce Si–NH₂ et une molécule NH₃ de la phase gaz, par une liaison hydrogène, renforcées par un transfert de charge via

le substrat, favorisent un motif linéaire.

Bowler et Owen ont envisagé qu'une liaison hydrogène entre une molécule NH_3 arrivant sur la surface et un fragment $\text{Si}-\text{NH}_2$ pourrait aussi entraîner une adsorption corrélée au-dessus d'une tranchée (figure 5.4), soit entre deux rangées adjacentes [26]. Les images STM de cette surface, présentées par Owen et Bowler [90], confirment ce point de vue. En analysant l'image des états occupés de cette surface, pour de hauts taux de couverture, et en admettant que les taches brillantes correspondent à des amines : 20% des groupements NH_2 sont favorablement positionnés, pour former des liaisons hydrogènes au-dessus d'une tranchée. Un exemple de ces sites est entouré en rouge sur la figure 5.5.

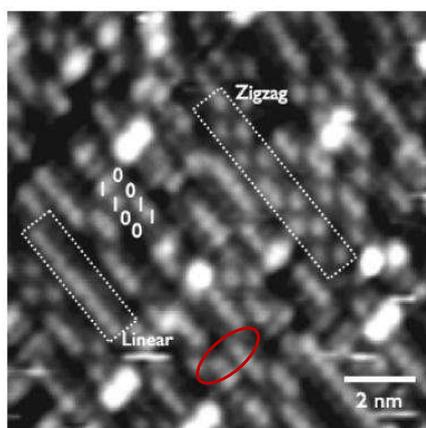


FIGURE 5.5 – Image STM de la surface $\text{Si}(001)$ saturée par de l'ammoniac. Les labels 1 et 0 font respectivement référence aux taches brillantes et sombres, interprétés respectivement par les auteurs comme la présence d'un groupement NH_2 et H. Taille de l'image $12 \times 12 \text{ nm}^2$, tension -2 V , courant $0,3 \text{ nA}$. D'après : D. R. Bowler and J. H. G. Owen, *Molecular interactions and decomposition pathways of NH_3 on $\text{Si}(001)$* , *Phys. Rev. B*, 75, 2007, 155310.

5.2 Etude XPS haute résolution de l'adsorption de NH_3 sur $\text{Si}(001)-2 \times 1$

5.2.1 Spectre XPS du niveau Si 2p

Les spectres XPS du niveau de cœur Si 2p ont été mesurés à 300 K, pour une surface vicinale propre, puis pour cette même surface recouverte d'ammoniac. La propreté de la surface a été vérifiée par XPS et sa structure par LEED. La surface a ensuite été exposée à l'ammoniac. Le dosage s'est fait à température ambiante sous une pression de 10^{-7} mbar pendant 15 minutes.

Le spectre du niveau de cœur Si 2p, mesuré pour $h\nu=130$ eV, est présenté sur la figure 5.6. La détection se fait avec un angle de 0° par rapport à la normale de la surface. Les énergies ont été calibrées à partir du niveau de Fermi obtenu sur une surface propre de tungstène, en contact électrique avec l'échantillon de silicium. Les énergies de liaison sont repérées par rapport à la composante du volume Si $2p_{3/2}$ de la surface propre dopée n , mesurée à $(99,30\pm 0,05)$ eV.

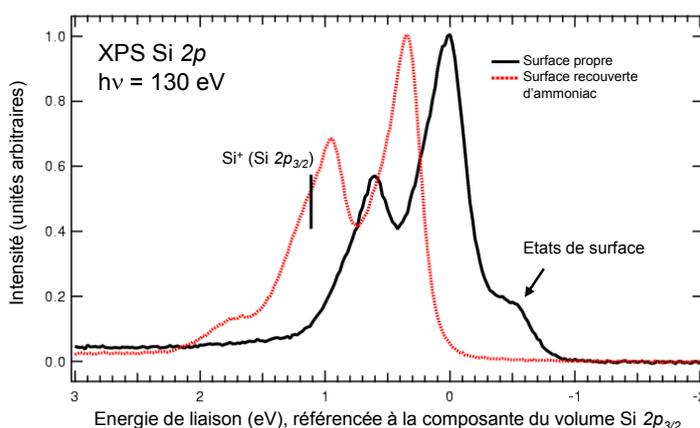


FIGURE 5.6 – Spectres XPS du niveau de cœur Si 2p d'une surface vicinale Si(001) propre (ligne pleine) et après exposition à l'ammoniac (ligne pointillée) (10^{-7} mbar pendant 15 min à 300 K). L'énergie de photon est de 130 eV. La composante du volume Si $2p_{3/2}$ de la surface propre (99,30 eV du niveau de Fermi) est prise comme origine des énergies de liaison.

La réaction de l'ammoniac avec la surface induit une variation importante de la courbure des bandes : la position en énergie de la composante du volume Si $2p_{3/2}$ est déplacée à 99,6 eV pour la surface recouverte. La disparition totale des états de surface, positionnés à $-0,5$ eV de la composante du volume, indique que la surface est saturée. Une structure apparaît à $+0,7$ eV de la composante du volume. Elle peut être attribuée au premier état d'oxydation de l'atome de silicium (Si^+), soit à la création d'une liaison Si-N [65, 67]. Comme le poids spectral initial des états de surface représente 0,5 MC, le taux de recouvrement est proche d'un fragment NH_2 par dimère de silicium.

5.2.2 Spectre XPS du niveau N 1s

Le spectre XPS du niveau de cœur N 1s de la surface exposée à NH_3 , mesuré avec $h\nu=455$ eV, est présenté sur la figure 5.7. Ce spectre présente un pic unique à 398,95 eV, qui peut être ajusté par une fonction de Voigt. Il est caractéristique d'une espèce Si-NH₂ [66, 68, 91]. Aucune espèce NH_{x(x<2)} n'est détectée. Si de telles espèces étaient présentes sur la surface, leurs signatures

devraient se situer vers des énergies de liaison plus basses, entre $-0,6$ et $-1,3$ eV selon le degré de déshydrogénation [91]. Cette structure observée sur la surface Si(001) vicinale est similaire à celle observée sur la surface nominale [67]; ceci indique que la dissociation de la molécule sur la surface est équivalente sur une surface vicinale ou nominale.

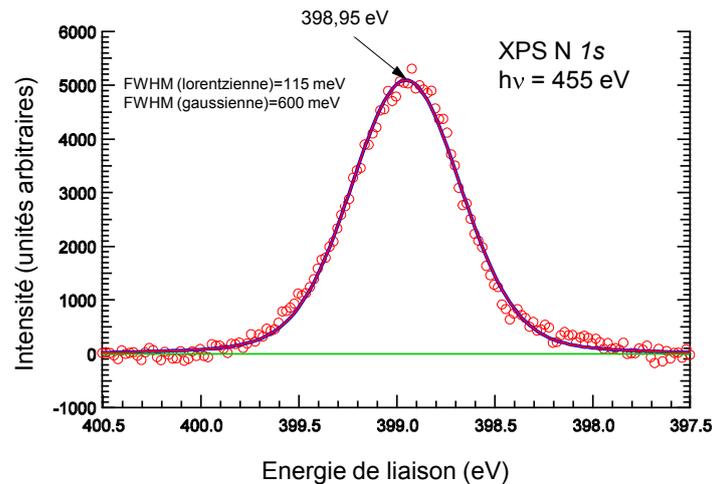


FIGURE 5.7 – Spectre XPS (points) de la surface Si(001) après exposition à l’ammoniac (300 K , 10^{-7} mbar pendant 15 min). Un fond de type Shirley a été soustrait, puis le spectre a été ajusté par une fonction Voigt, centrée à $398,95\text{ eV}$, d’une FWHM de 675 meV (trait plein). Les FWHM des fonctions lorentzienne et gaussienne sont respectivement de 115 et 600 meV .

La largeur totale (FWHM pour Full Width at Half Maximum) du profil voigtien est de 675 meV , avec une largeur de la fonction lorentzienne fixée à 115 meV , comme dans le cas de la molécule N_2 [92], et une largeur de la fonction gaussienne de 600 meV . En tenant compte de la résolution expérimentale (80 meV), il est possible de déduire l’élargissement inhomogène (595 meV^1), inclus dans la fonction gaussienne; les sources de cette inhomogénéité peuvent être de deux types : (i) vibrationnelle et (ii) structurale.

Aspect vibrationnel

A partir de calculs, basés sur une amine isolée, sans interaction faible de type liaison hydrogène, nous avons essayé de comprendre comment les vibrations moléculaires pouvaient apporter une contribution dans la largeur du pic de photoémission du niveau N 1s. Lorsque le niveau de cœur est ionisé en couche 1s, la géométrie du fragment moléculaire change. Pour trois modèles, (a) $\text{H}_2\text{N}-\text{SiH}_3$, (b) $\text{H}_2\text{N}-\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ et (c) $\text{H}_2\text{N}-\text{Si}_9\text{H}_{12}$ (représentés sur la figure 5.8),

1. $(FWHM_{\text{gaussienne}})^2 = (FWHM_{\text{resolution-experimentale}})^2 + (FWHM_{\text{inhomogeneite}})^2$

les distances N–H, Si–N et les angles diédraux (\widehat{SiNHH}) sont reportés dans le tableau 5.1, pour l'état fondamental et l'état de l'ion.

Modèles	Etats	d_{Si-N}	d_{N-H}	Angle diédral (SiNHH)
(a)	Fondamental	1,737	1,012	141,8
	Ionisé	1,842	0,976	179
(b)	Fondamental	1,757	1,013	141,8
	Ionisé	1,917	0,973	175
(c)	Fondamental	1,750	1,013	145,5
	Ionisé	1,912	0,973	180

TABLEAU 5.1 – Longueurs des liaisons (en Å), et angles diédraux (en degré) obtenus après optimisation des géométries pour trois modèles différents : (a) H_2N-SiH_3 , (b) $H_2N-Si-(SiH_3)_3$ et (c) $H_2N-Si_9H_{12}$, pour l'état fondamental et l'état ionisé en couche interne N 1s. Des bases SBJKC pour les atomes Si, et 6-31G* optimisées (cf. chapitre 3) dans le cas de l'atome N, ont été utilisées pour ces calculs.

Plusieurs points sont à remarquer :

- la “dépyramidalisation” du fragment Si–NH₂ : les quatre atomes deviennent co-planaires lorsque l'on passe de l'état fondamental (145,5°) à l'état ionisé (180°),
- la réduction de la longueur de la liaison N–H de 3,7% : elle passe de ~1,01 Å pour l'état fondamental, à 0,973 Å pour l'état ionisé,
- une forte augmentation (9%) de la liaison Si–N : elle est, par exemple, de ~1,91 Å pour l'état ionisé, au lieu des ~1,75 Å pour l'état fondamental des modèles (b) et (c).

Ces changements de géométrie induisent des changements de fréquences liés à l'état ionisé. Ils sont reportés dans le tableau 5.2, avec les facteurs Franck-Condon (FC), calculés en tenant compte des différents jeux de fréquences vibrationnelles pour l'état ionisé et l'état fondamental.

Le point remarquable est la forte décroissance de la fréquence d'élongation $\nu(Si-N)$, en particulier pour le cluster $H_2N-Si_9H_{12}$ (822 cm⁻¹ à 531 cm⁻¹). La distribution des facteurs FC indiquent que le profil du spectre XPS du niveau N 1s est déterminé par l'excitation simultanée de la vibration $\nu(Si-N)$ et des modes d'élongation $\nu(N-H)$ d'une part, et des modes de pliages symétriques de Si–(H)₃ ou Si–(Si)₃ d'autre part.

Les profils calculés du spectre XPS, du niveau N 1s, sont reportés sur la figure 5.8. Pour les trois modèles présentés ci-dessus, la largeur des pics inclut le temps de vie naturel du trou de cœur (FWHM(Lorentzienne) = 115 meV) et l'élargissement expérimental (FWHM(Gaussienne) = 80 meV).

Type de cluster	a	a	a	b	b	b	c	c	c
Modes de vib.	Si(H) ₃ pliage sym.	ν (Si–N)	ν (NH ₂) élong. sym.	Si–(Si) ₃ pliage sym.	ν (Si–N)	ν (NH ₂) élong. sym.	Si–(Si) ₃ pliage sym.	ν (Si–N)	ν (NH ₂) élong. sym.
Fréq. (état initial)	1010	832	3683	114	806	3556	224	822	3547
Fréq. (état final)	960	626	3813	124	525	3836	221	531	3827
FC 0	0,15	0,47	0,62	0,49	0,42	0,80	0,33	0,48	0,59
FC 1	0,24	0,39	0,26	0,11	0,22	0,15	0,35	0,18	0,26
FC 2	0,26	0,12	0,08	0,08	0,18	0,03	0,21	0,17	0,11
FC 3	0,18	0,02	0,03	0,08	0,11	-	0,08	0,11	0,02
FC 4	0,10	-	-	0,08	0,05	-	0,03	0,04	-
FC 5	0,04	-	-	0,06	-	-	-	-	-
FC 6	0,02	-	-	0,04	-	-	-	-	-

TABLEAU 5.2 – Fréquences des modes de vibration dans les états initial et final ionisé en couche 1s (en cm^{-1}), calculées pour trois clusters (a) $\text{H}_2\text{N}-\text{SiH}_3$, (b) $\text{H}_2\text{N}-\text{Si}-(\text{SiH}_3)_3$ et (c) $\text{H}_2\text{N}-\text{Si}_9\text{H}_{12}$. Les facteurs Franck-Condon (FC) sont donnés pour $v=0$ à $v'=0, \dots, 6$.

Le spectre de photoémission du niveau N 1s représente la somme des contributions liées aux excitations vibrationnelles pour chaque mode normal. La forme des spectres est fortement affectée par les fréquences des modes de pliage Si–(H)₃/Si–(Si)₃, contributions liées au substrat. Pour le cluster NH₂–SiH₃ (modèle (a)), les facteurs FC associés au mode vibrationnel de pliage Si–H₃ sont distribués significativement sur de nombreux niveaux vibrationnels (jusqu'à $v'=4$), contribuant à l'élargissement et masquant les modes d'élongation. Il en résulte un spectre calculé relativement symétrique, avec une FWHM de ~ 650 meV. Contrairement au cas précédent, les trois fréquences de vibration pour le cluster NH₂–Si–(SiH₃)₃ (modèle (b)) présentent des facteurs FC qui sont prédominants pour la transition $v=0$ vers $v'=0$. Cela génère un pic du niveau de cœur N 1s fin et asymétrique. Dans le cas du cluster H₂N–Si₉H₁₂ (modèle (c)), les facteurs FC pour Si–Si₃ se distribuent principalement pour les trois premiers degrés ($v=0$ vers $v'=2$). Sa faible fréquence permet toutefois de discerner le mode ν (Si–N) et la FWHM est alors de 320 meV. Ceci n'est pas observé sur le spectre expérimental. La conclusion de cette analyse vibrationnelle, du pic XPS du niveau de cœur N 1s, pour le cluster le plus réaliste (H₂N–Si₉H₁₂), est qu'une amine isolée ne peut pas induire un élargissement vibrationnel suffisamment grand pour expliquer une FWHM expérimentale de 675 meV. Si nous supposons (i) que les amines sur

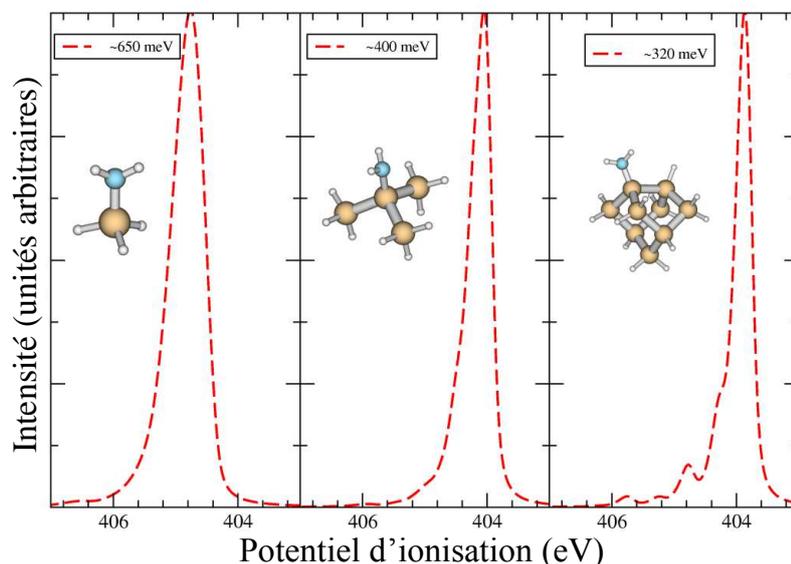


FIGURE 5.8 – Spectres XPS du niveau N 1s calculés pour les trois clusters : (a) H_2N-SiH_3 , (b) $H_2N-Si-(SiH_3)_3$ et (c) $H_2N-Si_9H_{12}$. La forme du spectre inclut l'élargissement gaussien expérimental et le temps de vie naturel du trou de cœur. Les facteurs FC correspondant et les PI sont donnés dans les tableaux 5.1 et 5.3.

une surface réelle peuvent être décrites comme une collection de fragments isolés, pour lesquels la substructure vibrationnelle fine est bien décrite par l'approche précédente, et (ii) que leurs énergies de liaison suivent une distribution gaussienne (pour des raisons qui seront explicitées ultérieurement), il est alors possible d'obtenir un élargissement structural d'une FWHM de ~ 600 meV.

Sachant que ces amines sont, d'un premier abord, chimiquement équivalentes, quelles sont les causes possibles à un tel élargissement ? La contribution vibrationnelle, présentée sur la figure 5.8, ne peut pas expliquer à elle seule la largeur expérimentale du pic N 1s. Regardons si la liaison hydrogène peut l'expliquer.

Effet d'une liaison hydrogène

Comme nous l'avons déjà précisé, Rignanese et Pasquarello [86] ont déjà porté leur attention sur le fait qu'une liaison hydrogène, entre deux paires de fragments NH_2 du mode linéaire (au sein d'une même rangée), peut avoir un fort impact sur les énergies de liaison du niveau N 1s, induisant une différence d'énergie de liaison de 0,4 eV, pour une distance azote-azote de 3,42 Å. Dans le tableau 5.3, nous avons reporté les valeurs des potentiels d'ionisation (PI), calculés pour

plusieurs modèles (SiH_3 , $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$, Si_9H_{12} , $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ et $\text{Si}_{33}\text{H}_{30}$) avec ou sans liaison hydrogène.

Modèle	PI calculé (transition verticale)	Transitions NEXAFS calculées
NH_2 isolé (SiH_3)	404,83*	-
NH_2 isolé $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$	404,43*	-
NH_2 isolé (Si_9H_{12})	404,17* 404,10	A : 400,00 B : 400,80 C : 401,15
zig-zag ($\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$)	403,99	A : 399,90
liaison hydrogène linéaire ($\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$)	403,77 (donneur) 404,17 (accepteur)	A : 399,85 A : 400,00
liaison hydrogène au-dessus d'une tranchée ($\text{Si}_{33}\text{H}_{30}$)	403,30 (donneur) 403,98 (accepteur)	- -

TABLEAU 5.3 – Potentiel d'ionisation (en eV) calculé pour le fragment Si-NH_2 isolé et pour des modèles incluant des liaisons hydrogènes entre deux paires d'amines, pour les modes zig-zag anti et le mode linéaire. Des bases IGLOO-III sont utilisées, sauf pour les valeurs marquées par un astérisque (*), pour lesquelles les calculs ont été effectués avec des bases 6-31++G**.

Pour le cluster $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$ (présenté au chapitre 3), qui simule deux dimères d'une même rangée, les PI des atomes donneur et accepteur sont séparés de 0,4 eV, pour le mode linéaire, confirmant les calculs de la référence [86]. Ces deux valeurs encadrent la valeur du PI du modèle zig-zag, qui ne présente aucune liaison hydrogène. Dans le cas d'une liaison hydrogène, qui se forme entre une paire de fragments NH_2 séparés par une tranchée (cluster $\text{Si}_{33}\text{H}_{30}$), la différence de PI entre un atome donneur et un accepteur est de 0,7 eV. L'augmentation de cette différence de PI, comparativement au modèle linéaire, est une conséquence de la diminution de la longueur de la liaison hydrogène ($-0,42 \text{ \AA}$).

La figure 5.9 présente une simulation du pic N 1s dans le cas (a) d'une amine isolée, (b) d'un modèle linéaire incluant une liaison hydrogène, (c) d'un mélange 50 : 50 d'une molécule isolée et du mode linéaire et (d) d'un mélange 40 : 40 : 20 d'une amine isolée, d'un mode linéaire et d'une paire de fragments NH_2 formant une liaison hydrogène, de part et d'autre d'une tranchée.

Chaque composante est représentée par une fonction gaussienne dont la FWHM est de 0,32 eV, comme celle du modèle (c), incluant l'aspect vibrationnel, le temps de vie et l'élargissement expérimental. En regardant la figure 5.9 (a), le modèle d'une amine isolée, sans interaction hydrogène, ne permet pas de simuler le spectre XPS en raison de sa faible FWHM. De même, l'hypothèse du modèle linéaire peut être écartée, car les deux composantes restent bien distinctes sur la courbe simulée, confirmant la conclusion amenée par Rignanese *et al.* [86]. En

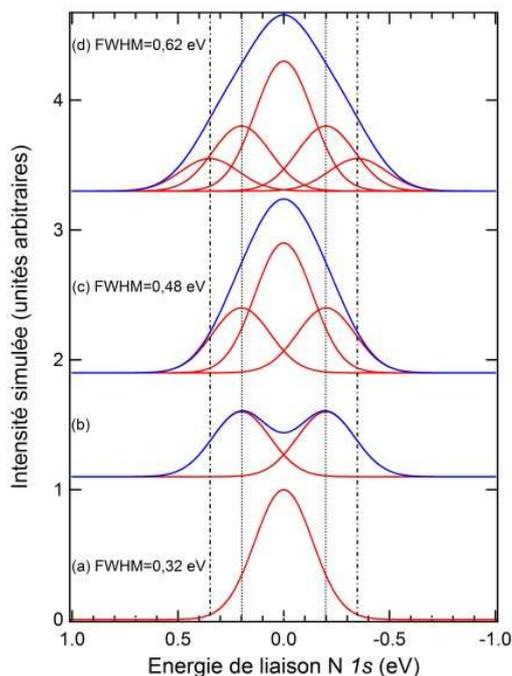


FIGURE 5.9 – Spectres XPS synthétiques, considérant (a) une amine isolée (sans interaction), (b) mode linéaire liant une paire d'amines par une liaison hydrogène, (c) un mélange 50 : 50 d'un modèle d'une amine isolée et un modèle linéaire incluant des liaisons hydrogènes et (d) un mélange 40 : 40 : 20 d'un modèle d'amines sans interaction, d'un modèle linéaire avec une liaison hydrogène et d'un modèle de deux amines créant une liaison hydrogène au-dessus d'une tranchée. Chaque composante est assimilée à une FWHM gaussienne de 0,32 eV (incluant les élargissements vibrationnels, du temps de vie et expérimental). La FWHM totale pour chaque courbe est indiquée sur la figure. Le zéro des énergies de liaison est référencé par rapport au cas de l'amine isolée. Pour le cas (d), on suppose que les PI des atomes donneur et accepteur sont symétriques par rapport au cas de la molécule isolée.

revanche, les modèles présentant des mélanges conduisent à un élargissement raisonnable, en particulier lorsque la liaison hydrogène d'une paire d'amines au-dessus d'une tranchée est prise en compte (courbe (d)). Cette dernière courbe, en accord avec les interprétations d'images STM des références [26,27], peut expliquer la forte FWHM observée expérimentalement sur le spectre XPS du niveau de cœur N 1s.

En conclusion, le spectre XPS du niveau de cœur N 1s présente un pic à 398,95 eV, mesuré avec une résolution expérimentale de 80 meV, et caractérisé par son enveloppe symétrique. Il suggère que l'adsorption de l'ammoniac sur la surface de silicium (001) vicinale à 300 K conduit à la dissociation de cette amine en deux fragments H et NH₂, comme dans le cas d'une surface nominale. L'élargissement expérimental mesuré, de 675 meV, nous a conduit à chercher son origine dans des contributions structurales. Les calculs des PI confirment qu'une liaison hy-

drogène entre une paire d'amines liée par une liaison hydrogène, pour un mode linéaire, induit une différence d'énergie de 0,4 eV. Elle est de 0,7 eV pour un modèle d'une liaison hydrogène créée entre une paire d'amines, situées de part et d'autre d'une tranchée. Un mélange de ces deux modèles combinés à une amine isolée (sans interaction faible) peut expliquer la largeur du spectre N 1s.

5.3 Etude par Absorption X

5.3.1 Spectres NEXAFS au seuil N 1s

La spectroscopie NEXAFS, qui sonde les états vides des orbitales moléculaires (UMO pour Unoccupied Molecular Orbitals) modulés par la probabilité de transition, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, permet d'obtenir des informations complémentaires sur les modes d'adsorption lorsque l'ammoniac est déposé sur la surface Si(001). Les spectres expérimentaux, obtenus en rendement Auger (cf. chapitre 2), sont présentés sur la figure 5.10.

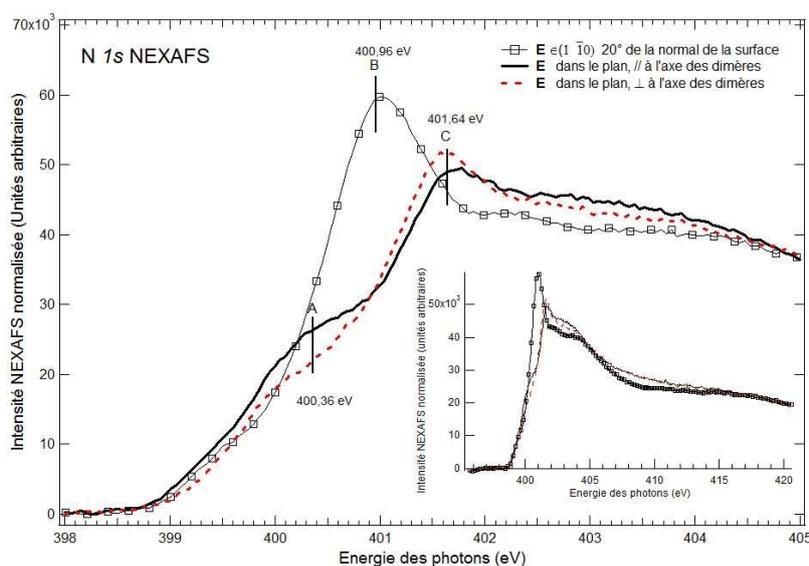


FIGURE 5.10 – Spectres NEXAFS du seuil N 1s, normalisés en intensité pour une surface Si(001) exposée à l'ammoniac (300 K, 10^{-7} mbar pendant 15 min). Les courbes d'absorption sont mesurées pour trois directions du champ électrique \vec{E} : (i) 20° par rapport à la normale à la surface (ligne continue avec des motifs carrés), (ii) parallèle à l'axe des dimères (ligne continue), (iii) parallèle à l'axe des rangées de dimères (ligne pointillée).

Cette étude est faite sur une surface vicinale, qui présente une seule orientation des rangées des dimères (cf. chapitre 4). Les spectres d'absorption, normalisés en intensité, sont mesurés pour trois orientations du champ électrique \vec{E} du faisceau incident, présentés sur la figure 5.11 :

(i) pour une orientation de 20° par rapport à la normale à la surface, (ii) pour une orientation dans le plan de la surface et parallèle à l'axe des dimères, (iii) dans le plan de la surface et parallèle à l'axe des rangées de dimères. Au cours des acquisitions, aucun changement dans les courbes de rendement Auger n'est observé, indiquant que la dégradation de l'échantillon est négligeable. Trois pics d'absorption sont indiqués sur le spectre : A, B et C, qui sont positionnés respectivement à 400,36, 400,96 et 401,64 eV. Malgré la petite largeur de la bande passante des photons de 80 meV, aucune structure vibrationnelle fine n'est observée.

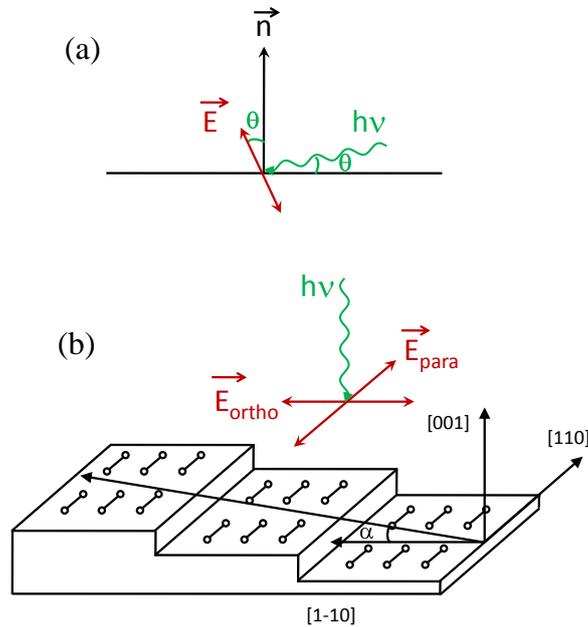


FIGURE 5.11 – Présentation schématique des différentes orientations du champ électrique \vec{E} par rapport à la surface de silicium : (a) en incidence rasante, le champ électrique fait un angle θ par rapport à la normale (\vec{n}) à la surface, (b) en incidence normale, le champ \vec{E} peut être soit parallèle (\vec{E}_{para}) soit orthogonal (\vec{E}_{ortho}) à l'axe des dimères. Les directions cristallographiques sont indiquées sur la figure.

Les intensités relatives des pics A, B et C dépendent fortement de l'orientation du champ électrique \vec{E} . Le pic B est clairement associé à une transition vers une UMO qui a une forte composante perpendiculaire au plan de la surface. En revanche, les pics A et C sont liés à des transitions vers des UMO qui ont des fortes composantes contenues dans le plan de la surface. Dans ce cas, l'utilisation d'une surface vicinale est cruciale : l'intensité du pic A est plus forte quand \vec{E} est parallèle à l'axe des dimères, et plus faible dans le cas du pic C. Ainsi le comportement dichroïque de ces spectres indique-t-il que ces trois pics d'absorption correspondent à des transitions vers trois UMO (UMO A, UMO B et UMO C) dont les composantes suivent des axes orthogonaux.

5.3.2 Comparaison entre la structure électronique de Si–NH₂ et NH₃

A ce point de la discussion, une comparaison entre la structure électronique de l'ammoniac et celle du fragment Si–NH₂ peut être utile. Les trois premières orbitales moléculaires (OM) vides de l'ammoniac sont présentées sur la figure 5.12.

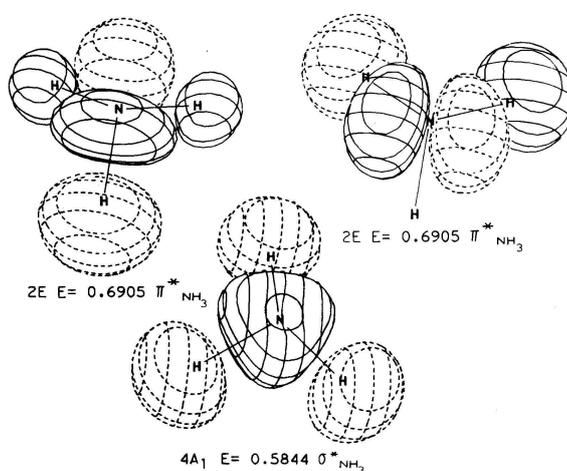


FIGURE 5.12 – Représentation des orbitales moléculaires ($4a_1$ et $2e$) de l'ammoniac. D'après : W. L. Jorgensen, and L. Salem. *The organic chemist's book of orbitals*. Edité par Academic Press, 1973.

L'OM la plus basse en énergie ($4a_1$) possède une composante le long de l'axe C_{3v} . Les deux OM $2e$ sont dégénérées, et leurs composantes sont dans le plan orthogonal à l'axe C_{3v} . La substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de silicium, pour donner un fragment Si–NH₂, générera une levée de dégénérescence des niveaux $2e$, et donc l'observation de trois transitions sur le spectre NEXAFS N $1s$.

Cette hypothèse est appuyée par les images représentant la densité électronique de ces trois OM antiliantes du fragment NH₂, pour lesquelles un électron $1s$ est transféré (figure 5.13), dans le cas d'un fragment isolé, c'est-à-dire sans liaison hydrogène, attaché à un cluster Si₉H₁₂. L'orbitale UMO A dérive clairement de l'orbitale $4a_1$, tandis que les orbitales UMO B et UMO C dérivent des $2e$. Les énergies des états $(1s)^1(\text{UMO})^1$, référencées par rapport à l'état fondamental, sont également indiquées sur la figure 5.13. Elles sont en accord avec celles observées sur les spectres expérimentaux.

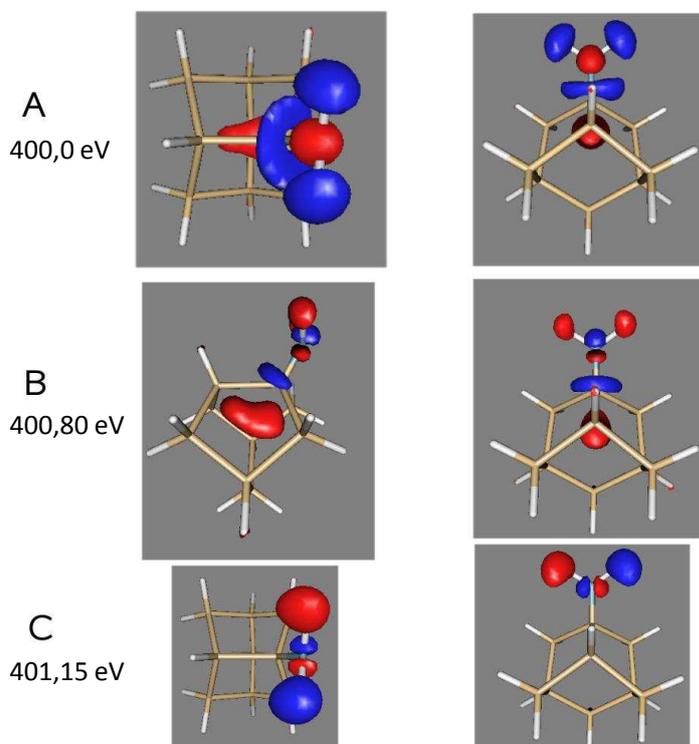


FIGURE 5.13 – Densité électronique des orbitales moléculaires excitées (états $(1s)^1(UMO)^1$) calculée pour des géométries du fragment Si–NH₂ sans liaison hydrogène. Un cluster Si₉H₁₂ est utilisé. Les énergies calculées des transitions correspondantes ($1s$ vers UMO) sont aussi présentées.

5.3.3 Effet de la liaison hydrogène

Les transitions NEXAFS, suivant que le site absorbeur est un atome donneur ou un accepteur, présentent une différence en énergie de 0,15 eV (tableau 5.3), plus faible que celle observée lors des calculs de PI. Une liaison hydrogène entre deux paires de la même rangée génère un effet limité sur la densité électronique; la transition NEXAFS calculée du niveau $1s$ vers la UMO A en est peu affectée. Nous avons vérifié que la rotation de l'amine autour de l'axe Si–N ne modifie pas les densités électroniques pour les orbitales antiliantes UMO A, UMO B et UMO C, excepté un changement dans l'orientation spatiale. Comme l'axe Si–N fait un angle de $\sim 21^\circ$ par rapport à la normale de la surface, il serait prévisible sur la figure 5.13, qu'une rotation autour de cet axe affecte peu la composante "verticale" de la UMO B. En revanche, la position du fragment NH₂, par rapport aux axes $[1\bar{1}0]$ et $[110]$ peut être facilement déterminée par le dichroïsme d'absorption dans le plan de la surface, des deux composantes "horizontales" des UMO A et C, qui sont orthogonales l'une par rapport à l'autre. La présence de nombreux modes d'adsorption sur la surface de silicium pourrait rendre difficile l'observation de ces prédictions

théoriques.

5.3.4 Simulation théorique des spectres NEXAFS au seuil N 1s

Les spectres d'absorption ont été simulés pour quatre modèles, où les paires d'amines sont placées dans la même rangée : les modes zig-zag anti (a), zig-zag gauche C_2 (b) et C_1 (c) et linéaire (d) (figure 5.4). Les spectres simulés avec un potentiel $(1s)^1(UMO A)^1$ sont présentés sur la figure 5.14. Le détail des calculs est présenté dans le chapitre 3.

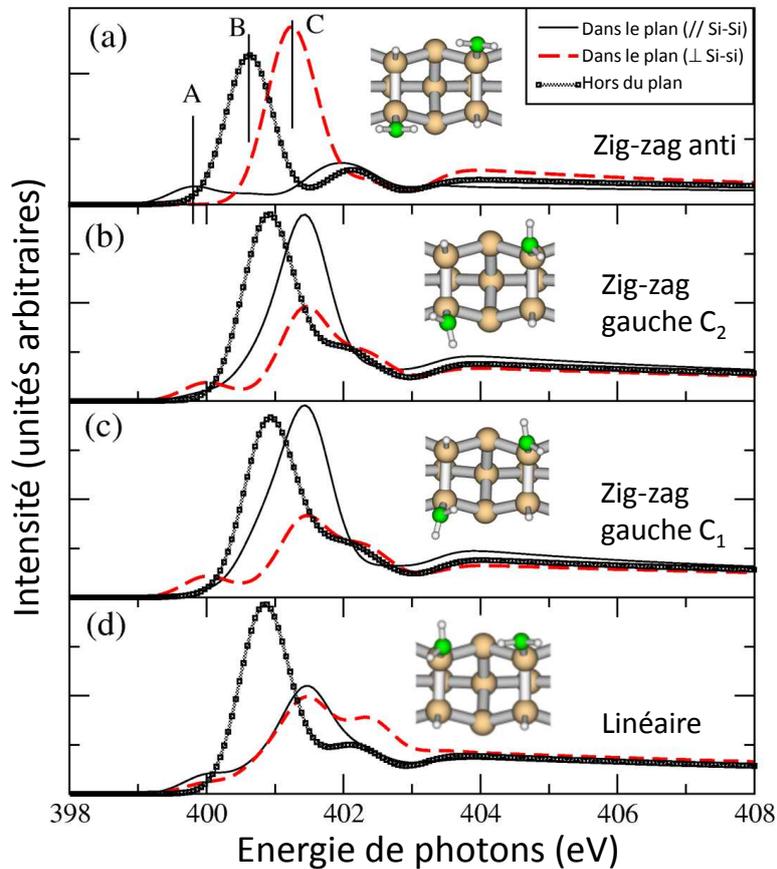


FIGURE 5.14 – Spectres NEXAFS calculés au seuil N 1s pour des paires d'amines liées par une liaison hydrogène, correspondant aux modèles présentés sur la figure 5.4. Ces spectres sont présentés pour trois orientations du champ \vec{E} : (i) normale à la surface (carrés), (ii) parallèle à l'axe des dimères (ligne continue), (iii) parallèle à l'axe des rangées de dimères (ligne pointillée). Un cluster $Si_{15}H_{16}$ et le potentiel $(1s)^1(UMO A)^1$ sont utilisés pour ces calculs. Le spectre (a) représente le modèle zig-zag anti, (b) le modèle zig-zag gauche C_2 , (c) le modèle zig-zag gauche C_1 et (d) le modèle linéaire.

Le potentiel $(1s)^1(UMO A)^1$ donne des différences d'énergies satisfaisantes entre les trois

structures ($E[B]-E[A]\sim 0,8$ eV, $E[C]-E[A]\sim 1,4$ eV) similaires aux valeurs reportées dans le tableau 5.3 ($E[B]-E[A]\sim 0,8$ eV, $E[C]-E[A]\sim 1,2$ eV) et proches de celles trouvées expérimentalement ($E[B]-E[A]\sim 0,6$ eV, $E[C]-E[A]\sim 1,3$ eV). Pour tous ces modèles, l'intensité du pic B est maximale lorsque le champ électrique \vec{E} est normal à la surface, et faible lorsque \vec{E} est contenu dans le plan de la surface. Comme le montre la figure 5.13, la polarisation de l'orbitale orientée perpendiculairement à la surface ne doit pas être affectée par la rotation de l'amine autour de l'axe Si–N. Ceci est observé expérimentalement.

Les spectres simulés montrent également que les pics A et C sont polarisés dans le plan de la surface. Les différents modèles se distinguent essentiellement les uns des autres par le dichroïsme des structures A et C lorsque \vec{E} , contenu dans le plan de la surface, est parallèle ou perpendiculaire à la rangée de dimère. Le modèle zig-zag anti (a) présente un comportement très dichroïque pour la structure A, polarisée le long de l'axe des dimères. En revanche, la structure C apparaît polarisée selon l'axe des rangées de dimères. Les deux modèles gauche C₁ et C₂ présentent également un dichroïsme dans le plan de la surface sur les spectres d'absorption, mais cette fois-ci les structures A et C sont respectivement plus intenses lorsque \vec{E} est parallèle à l'axe des rangées de dimères ou parallèle à l'axe des dimères. Comme nous l'attendions pour leurs positions respectives à angle droit, la liaison hydrogène entre amines du modèle linéaire (d) ne génère pas de courbes dichroïques, lorsque \vec{E} est dans le plan de la surface.

5.3.5 Comparaison des spectres NEXAFS simulés avec les spectres expérimentaux

Comparons maintenant les spectres NEXAFS simulés à ceux obtenus expérimentalement à température ambiante. Dans un premier temps, nous nous intéressons au modèle linéaire (d). Le spectre simulé présente un faible dichroïsme lorsque \vec{E} est parallèle ou perpendiculaire au plan de la surface, ce qui concorde avec les spectres expérimentaux. Un spectre issu d'un modèle avec une liaison hydrogène entre une paire d'amines de part et d'autre d'une tranchée (non calculé dans le cadre de cette étude), doit aussi être en accord avec les spectres expérimentaux. Son comportement dichroïque doit ressembler au modèle linéaire (figure 5.14 (d)), mais doit avoir une polarisation inversée dans le plan de la surface.

Dans le cas des modèles zig-zag (anti, C₁ et C₂), un modèle unique ne suffit pas pour expliquer le dichroïsme observé sur les spectres expérimentaux. En revanche, leurs énergies étant presque dégénérées, à 300 K leurs populations doivent être proches, en supposant que la barrière d'énergie à franchir pour la rotation soit faible. Sur la figure 5.15, est représenté le dichroïsme NEXAFS pour un mélange équivalent de tous les modèles zig-zag. Le dichroïsme apparent est

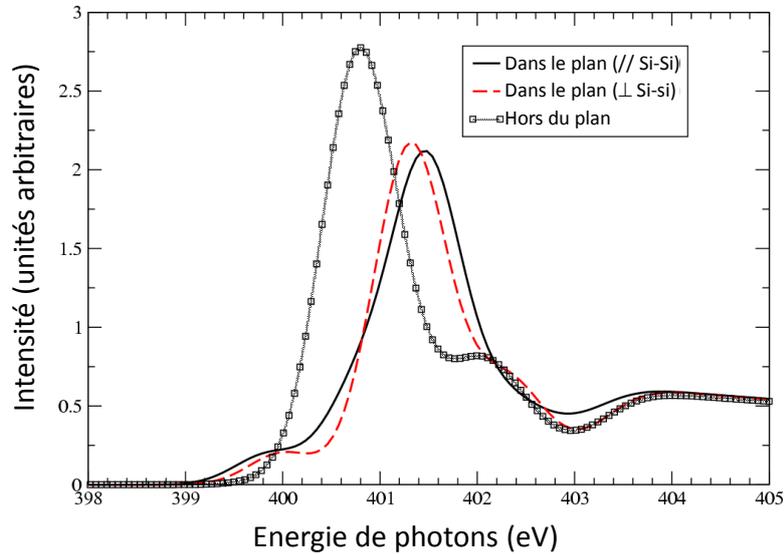


FIGURE 5.15 – Spectres NEXAFS résultant de la somme des trois spectres calculés pour les modèles zig-zag (*anti*, C_1 et C_2) avec des poids spectraux similaires.

alors en accord avec les spectres expérimentaux.

En conclusion, trois transitions sont observées sur le spectre NEXAFS expérimental, pour $h\nu=400,36$ eV (A), $h\nu=400,96$ eV (B) et $h\nu=401,64$ eV (C). Les énergies de transition calculées pour l'espèce Si–NH₂ sont en accord avec les énergies des pics NEXAFS mesurées. Les densités électroniques pour les trois UMO montrent que la rotation du fragment NH₂ autour de l'axe Si–N, peut être déterminée par les comportements dichroïques des transitions NEXAFS A et C dans le plan de la surface (B étant toujours polarisé perpendiculairement à la surface). Le dichroïsme des spectres d'absorption, mesurés à 300 K, peut être reproduit de manière satisfaisante par les spectres NEXAFS simulés dans le cas d'une liaison hydrogène, mais également par la contribution moyenne des trois conformations zig-zag.

5.4 Conclusion

Le saturation d'une surface Si(001) par l'ammoniac à 300 K, résultant de la comparaison entre l'expérience et la théorie, présente un mélange des modèles zig-zag et linéaire dans des quantités comparables, avec des interactions au sein de la même rangée. Ceci est en accord avec

l'interprétation des images STM des états occupés de la surface de silicium saturée par l'ammoniac, présentée par Bowler et Owen [26,27] et par Chung *et al.* [83,84,90]. Le comportement dichroïque calculé dans le plan de la surface, pour les courbes NEXAFS du seuil N 1s suggère que d'autres expériences doivent être menées. Premièrement, la proportion du mode linéaire et du mode zig-zag devrait être modifiée en changeant la température d'adsorption [26]; l'adsorption en dessous de 120 K sur une surface c(4×2) pourrait favoriser des modes d'adsorption zig-zag. Deuxièmement, dans le cadre d'application des surfaces (001) recouvertes d'ammoniac utilisées comme des "patrons" pour des dépôts de couches moléculaires et pour l'assemblage supra-moléculaire, les outils spectroscopiques de cette étude apparaissent particulièrement bien adaptés, pour suivre les changements dans l'orientation spatiale et l'environnement chimique, des interactions entre les amines adsorbées et les couches moléculaires suivantes.

Chapitre 6

Potentiels d'ionisation N $1s$ et C $1s$ d'amines adsorbées sur Si(001)

La présence du doublet non-liant sur l'atome d'azote permet d'impliquer la fonction amine dans des réactions acido-basiques avec le dimère du silicium de la surface Si(001). Le mode de greffage dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que la température, la concentration de la molécule à la surface ou encore la longueur de la chaîne aliphatique de la molécule. L'ammoniac peut se greffer sur la surface Si(001) soit par liaison dative à basse température (65 K) [81], soit par liaison covalente après rupture d'une liaison N–H, (cf. chapitre 5). Les mécanismes qui sous-tendent le greffage de ces molécules sont donc particulièrement versatiles. Il nous est apparu important de combiner des calculs à nos expériences. Nous avons donc caractérisé certains modes de greffages possibles à partir de calculs de potentiels d'ionisation (PI), présentés dans le chapitre 3, pour différentes amines.

Nous avons adopté une démarche systématique :

- 1) Les PI de celles-ci ont été calculés dans le cas d'une molécule isolée (sans interaction avec la surface) de manière à disposer de potentiels de référence pour chacune des molécules.
- 2) Les PI de ces molécules ont été calculés pour une liaison de type datif et pour une liaison de type covalent avec la surface de silicium. Nous avons envisagé deux hypothèses pour les diamines : adsorption par une ou deux de ses fonctions amines.

Afin d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne aliphatique sur les PI des atomes, une grande variété de molécules a été choisie : l'éthylènediamine (EDA), le 1,4-diaminobutane (DAB), le 1,6-diaminohexane (DAH), le 1,8-diaminooctane (DAO), et le 1,10-diaminodécane (DAD) (figure 6.1). Pour analyser l'effet de la substitution des atomes d'hydrogène de la fonction amine par des groupements méthyles ($-\text{CH}_3$) et éthyliques ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), sur les PI, le triméthylamine (TMA), le triéthylamine (TEA) et le N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine

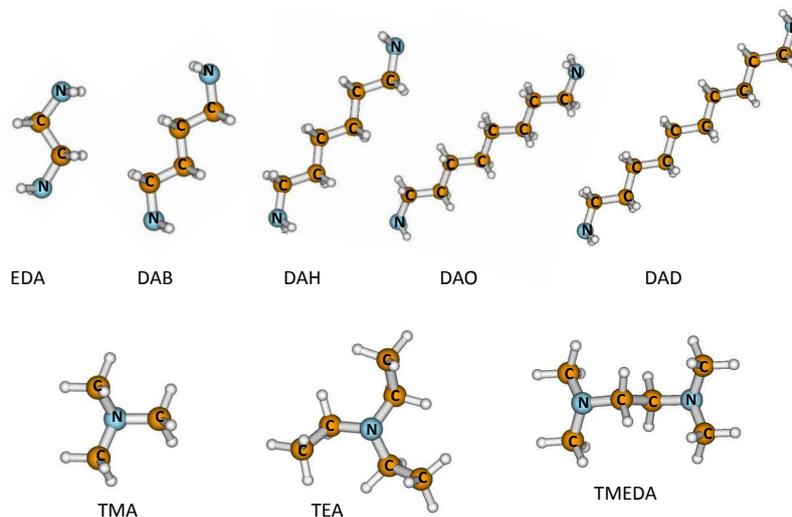


FIGURE 6.1 – Molécules étudiées : éthylènediamine (EDA), 1,4-diaminobutane (DAB), 1,6-diaminohexane (DAH), 1,8-diaminooctane (DAO), 1,10-diaminodécane (DAD), triméthylamine (TMA), le triéthylamine (TEA) et le N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine (TMEDA).

(TMEDA), également présentés sur la figure 6.1, ont été choisis. Les calculs sont confrontés aux résultats expérimentaux, présentés dans les chapitres suivants, obtenus sur trois molécules : l'EDA, le DAB et le TMEDA.

Afin de simplifier la lecture des tableaux, la numérotation adoptée dans le cas des diamines primaires est la suivante : les atomes d'azote sont notés N_1 et N_2 . Les atomes de carbone sont numérotés à partir de la fonction amine comportant l'azote N_1 , comme indiqué sur la figure 6.2.

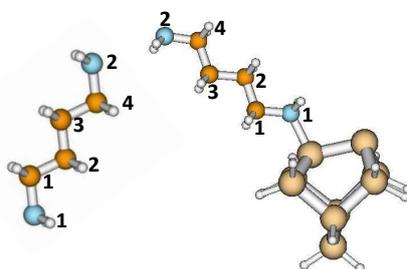


FIGURE 6.2 – Principe de numérotation des atomes.

Pour les molécules plus complexes, telles que le TMA, le TEA et le TMEDA, l'attribution des atomes est précisée dans chaque tableau.

6.1 Cas des molécules isolées

Avant d'étudier les modes de liaison avec la surface, il est important d'analyser le cas de la molécule isolée, qui constitue l'état de référence pour chacune de nos études.

6.1.1 Effet de la longueur de la chaîne aliphatique

Les PI des niveaux de cœur N 1s et C 1s ont été calculés pour l'ensemble des atomes constituant les diamines primaires, de longueur de chaîne différente. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 6.1.

Atome	EDA	DAB	DAH	DAO	DAD
N1	405,07	404,92	404,88	404,86	404,85
N2	405,07	404,92	404,88	404,86	404,85
C1	291,40	291,32	291,25	291,22	291,20
C2	291,40	290,50	290,40	290,36	290,34
C3	-	290,50	290,44	290,37	290,34
C4	-	291,33	290,44	290,33	290,30
C5	-	-	290,40	290,33	290,27
C6	-	-	291,25	290,37	290,27
C7	-	-	-	290,36	290,30
C8	-	-	-	291,22	290,34
C9	-	-	-	-	290,34
C10	-	-	-	-	291,20

TABLEAU 6.1 – PI C 1s et N 1s (en eV) pour l'EDA, le DAB, le DAH, le DAO et le DAD dans le cas des molécules isolées.

On constate que le potentiel d'ionisation N 1s décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique. Pour les petites longueurs de chaînes carbonées, comme pour l'EDA (2 C) et le DAB (4 C), la différence de PI est sensible ($\sim 0,15$ eV). Au-delà d'une certaine longueur de chaîne (8 atomes de carbone), l'augmentation du nombre d'atomes de carbone ne modifie plus la valeur du PI, qui converge vers une valeur limite (404,85 eV). L'explication de ces variations provient de l'effet inductif donneur des atomes de carbone. Lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, ces effets s'additionnent et tendent à diminuer le PI des atomes d'azote. Cependant, cet effet inductif donneur ne se propage pas au-delà de trois liaisons σ et décroît le long de ces trois liaisons, expliquant ainsi la convergence des PI des atomes d'azote. Il est intéressant de noter que l'élongation de la chaîne carbonée joue un rôle similaire sur les PI des atomes de carbone.

6.1.2 Effet de la substitution des atomes d'hydrogène, portés par la fonction amine, par des groupements méthyles et éthyles

Le tableau 6.2 regroupe les valeurs des PI des amines tertiaires.

Atome	TMA	TEA	Attribution (TEA)	TMEDA	Attribution (TMEDA)
N1	404,70	404,13		404,41	
N2	-	-		404,40	
C1	291,32	290,05	N-(<u>C</u> H ₂ -CH ₃) ₃	291,23	N(<u>C</u> H ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂
C2	291,32	290,06	N-(<u>C</u> H ₂ -CH ₃) ₃	291,23	N(<u>C</u> H ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂
C3	291,32	290,06	N-(<u>C</u> H ₂ -CH ₃) ₃	290,89	N(CH ₃) ₂ -(<u>C</u> H ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂
C4	-	290,42	N-(CH ₂ - <u>C</u> H ₃) ₃	290,89	N(CH ₃) ₂ -(<u>C</u> H ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂
C5	-	290,43	N-(CH ₂ - <u>C</u> H ₃) ₃	291,23	N(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -N(<u>C</u> H ₃) ₂
C6	-	290,43	N-(CH ₂ - <u>C</u> H ₃) ₃	291,22	N(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -N(<u>C</u> H ₃) ₂

TABLEAU 6.2 – PI C 1s et N 1s (en eV) du TMA, TEA et TMEDA dans le cas des molécules isolées.

La substitution des atomes d'hydrogène par des groupements méthyles et éthyles sur les fonctions amines engendre des variations importantes des potentiels d'ionisation N 1s. A titre d'exemple, on peut remarquer que ces groupements éthyles génèrent un effet inductif donneur, qui abaisse le PI de l'atome N1 (~ 1 eV) entre la molécule d'EDA et celle de TEA. Cet effet inductif donneur est d'autant plus important que plusieurs atomes d'hydrogène de la fonction amine sont substitués par des groupements méthyles. On peut souligner que ces effets cumulés induisent des variations de PI ~ 5 fois plus importantes que celles produites par une élongation de la chaîne aliphatique. La présence de ces groupements génère également une forte variation des PI des atomes de carbone de la chaîne. La comparaison des PI des carbones centraux du TMEDA (C3 et C4) à ceux de l'EDA (C1 et C2) indique une diminution des PI de l'ordre de 0,5 eV, induite également par l'effet inductif donneur des groupements méthyles.

6.2 Effet de la taille des clusters

Il a été établi récemment, dans le cadre de l'étude de l'adsorption de molécules organiques sur silicium Si(001)- 2×1 , que les valeurs calculées des PI sont faiblement sensibles à la taille du cluster [9]. Nous nous sommes alors intéressés au cas de l'EDA greffé sur la surface de silicium en mode datif et dissociatif, en considérant trois tailles de clusters différentes : Si₉H₁₅, Si₁₅H₁₆ et Si₂₃H₂₄ (cf. chapitre 3). Les valeurs calculées des PI N 1s de l'EDA greffé par une fonction amine sur un cluster Si₉H₁₅, et adsorbé par ses deux fonctions amines, sur des clusters Si₁₅H₁₆ et Si₂₃H₂₄, sont reportées dans le tableau 6.3.

Atome	Mode d'adsorption	Si ₉ H ₁₂	Si ₁₅ H ₁₆	Si ₂₃ H ₂₄
N1	Dissociatif	403,77	403,67	403,71
N2		405,08	403,70	403,71
N1	Datif	407,31	407,37	407,58
N2		405,98	407,41	407,58

TABLEAU 6.3 – PI C 1s et N 1s (en eV) de l'EDA sur des clusters Si₉H₁₂, Si₁₅H₁₆ et Si₂₃H₂₄ en liaison covalente après rupture ou non de liaison(s) N–H.

Les valeurs calculées pour le mode dissociatif et datif indiquent une faible variation du PI N 1s de l'atome N1 (d'environ $\pm 0,1$ eV) avec l'augmentation de la taille du cluster (Si₉H₁₂ à Si₁₅H₁₆). Afin de s'affranchir d'éventuelles variations des PI liées à la taille des clusters, nous ne comparerons, dans la suite de ce chapitre, que des variations de PI pour des molécules greffées sur un même type de cluster.

6.3 Greffage en mode dissociatif sur Si(001)

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction de ce chapitre, une amine peut se dissocier sur la surface de silicium, après rupture d'une liaison N–X (X=C ou H), créant ainsi une liaison covalente. Ce mode d'adsorption est appelé mode dissociatif. Les amines tertiaires se dissocient après rupture d'une liaison N–C. En revanche, les amines primaires (ou secondaires) possèdent des liaisons N–C et N–H. Des études théoriques [93–95] ont montré que la rupture d'une liaison N–H est cinétiquement plus favorable que la rupture d'une liaison N–C. Ainsi, envisageons-nous uniquement le cas d'une dissociation de la molécule, après rupture d'une liaison N–H, pour les amines primaires.

Les valeurs calculées des PI pour les atomes C et N des diamines primaires et tertiaires sont respectivement reportées dans les tableaux 6.4 et 6.5. Le modèle de surface de silicium utilisé pour ce mode d'adsorption est un cluster Si₉H₁₂ (présenté au chapitre 3), qui n'autorise qu'une seule liaison avec la surface.

Pour l'ensemble des molécules, l'atome d'azote N1 impliqué dans la liaison, a un PI situé vers 403,75 eV. Seul le TMEDA est caractérisé par un PI plus faible (403,58 eV). Les effets inductifs donneurs des groupements méthyles cumulés à ceux des atomes de carbone de la chaîne aliphatique, abaissent le PI de $\sim 0,15$ eV. L'effet de la liaison covalente Si–N sur le PI du premier ligand de carbone (C1) est relativement faible : la variation du PI entre ce mode d'adsorption et la molécule isolée est de 0,2 eV pour l'EDA, de 0,07 eV pour le DAB et nulle dans le cas du DAH.

Atome	EDA	DAB	DAH
N1	403,77	403,74	403,71
N2	405,08	404,95	404,91
C1	291,20	291,25	291,19
C2	291,37	290,47	290,37
C3	-	290,50	290,44
C4	-	291,33	290,45
C5	-	-	290,42
C6	-	-	291,37

TABLEAU 6.4 – PI C 1s et N 1s (en eV) des molécules EDA, DAB et DAH sur un cluster Si_9H_{12} en liaison covalente, après rupture d'une liaison N–H.

Dans le cas des amines tertiaires (tableau 6.5), la différence de PI pour les premiers voisins est peu significative ($\sim 0,01-0,05$ eV). L'augmentation du nombre de groupements méthyles ou éthyles autour de l'atome N1 atténue sensiblement l'effet de la liaison covalente sur le PI du premier voisin (C1). La répercussion d'une liaison covalente sur les voisins suivants est négligeable ($\sim 0,04$ eV). Les PI des azotes pendants (N2) sont donc semblables à ceux issus des molécules isolées. La liaison covalente produit un abaissement du PI sur le premier voisin (C1) et est négligeable pour le reste de la chaîne.

Atome	TMA	Attribution (TMA)	TMEDA	Attribution (TMEDA)
N1	403,74	-	403,58	Si-N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂
N2	-	-	404,48	Si-N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂
C1	291,27	Si-N(<u>C</u> H ₃) ₂	289,83	Si- <u>C</u> H ₃
C2	291,32	Si-N(<u>C</u> H ₃) ₂	291,24	Si-N(<u>C</u> H ₃)-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂
C3	289,84	Si- <u>C</u> H ₃	290,97	Si-N(CH ₃)- <u>C</u> H ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂
C4	-	-	290,85	Si-N(CH ₃)-CH ₂ - <u>C</u> H ₂ -N(CH ₃) ₂
C5	-	-	291,20	Si-N(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -N(<u>C</u> H ₃) ₂
C6	-	-	291,23	Si-N(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -N(<u>C</u> H ₃) ₂

TABLEAU 6.5 – PI C 1s et N 1s (en eV) des molécules TMA, TEA et TMEDA sur un cluster Si_9H_{12} en liaison covalente, après rupture d'une liaison N–C.

6.4 Greffage par voie dative sur Si(001)

Le doublet non-liant de l'azote peut entraîner une attaque nucléophile sur l'atome de silicium appauvri en électrons du dimère de la surface Si(001)-2×1 reconstruite. Une liaison dative Si–N peut alors se former entre l'adsorbat et la surface. Cet état est souvent appelé état précurseur dans le cas des amines primaires et secondaires à 300 K, car à cette température, la molécule n'est pas stable et se dissocie [2, 77]. Il est envisageable que les deux fonctions amines soient réactives. La liaison dative peut alors concerner l'une ou les deux fonctions amines de la molécule.

Comme pour la liaison covalente, et de façon à comparer l'effet respectif des deux types de liaison sur le PI des diverses molécules, il est intéressant d'étudier l'effet de la liaison dative sur les PI des atomes voisins. Nous analysons ici, les effets de la longueur de la chaîne aliphatique, de la substitution d'atomes d'hydrogènes, portés par la fonction amine, par des groupements méthyles ou éthyles, et ceux du substrat, sur les PI 1s des atomes d'azote et de carbone.

6.4.1 Effet de la longueur de la chaîne aliphatique

Les valeurs des PI de l'azote et du carbone sont reportées dans le tableau 6.6, pour les différentes diamines : l'EDA, le DAB, le DAH, le DAO et le DAD.

Atome	EDA	DAB	DAH	DAO	DAD
N1	407,31	407,22	407,17	407,17	407,16
N2	405,98	405,48	405,23	405,08	405,00
C1	292,70	292,67	292,62	292,58	292,56
C2	292,66	291,71	291,61	291,56	291,55
C3	-	291,35	291,29	291,21	291,19
C4	-	292,00	291,08	290,97	290,93
C5	-	-	290,89	290,82	290,76
C6	-	-	291,65	290,76	290,65
C7	-	-	-	290,67	290,60
C8	-	-	-	291,48	290,59
C9	-	-	-	-	290,55
C10	-	-	-	-	291,38

TABLEAU 6.6 – PI C 1s et N 1s (en eV) des molécules EDA, DAB, DAH, DAO, DAD sur un cluster Si₉H₁₂ en liaison dative.

La formation d'une liaison dative Si–N1 de surface provoque un déplacement important de l'énergie de liaison du niveau de cœur N 1s (407,31 eV pour l'EDA) par rapport à la valeur

calculée pour la molécule isolée (405,07 eV). La valeur du PI diminue avec l'accroissement de la chaîne aliphatique, et semble converger vers une valeur limite (407,16 eV). La variation du PI, due aux effets inductifs donneurs, est analogue à celle observée dans le cas du mode dissociatif. L'impact de la liaison dative sur les énergies de liaison des niveaux de cœur des atomes de carbone de la chaîne aliphatique est également important. La valeur du PI de l'atome C1 lié à l'azote N1, augmente de $\sim 1,35$ eV, par rapport au cas de la molécule isolée, soit 10 fois plus que pour un mode dissociatif. Ce déplacement important est sensiblement le même pour toutes les molécules étudiées. Le déplacement des PI vers des énergies de liaison élevées, comparativement aux valeurs calculées dans le cas de la molécule isolée, reflète essentiellement le transfert de charge dû à la donation du doublet non-liant de l'atome d'azote au silicium du substrat.

Afin de présenter d'une façon claire l'effet d'une liaison dative sur les proches voisins, les PI des molécules greffées en liaison dative sur la surface sont comparés avec ceux des molécules isolées correspondantes (tableau 6.7). Le cas du DAD est également présenté sous forme de courbe (figure 6.3), pour laquelle la variation de PI (ΔPI) est tracée en fonction du numéro du voisin. Les voisins sont numérotés par ordre d'apparition le long de la chaîne aliphatique, en partant de l'atome d'azote (N1), lié en mode datif à l'atome de silicium (numéro 0), pour finir par l'azote pendant (N2).

Voisin	Atome EDA	ΔPI EDA	Atome DAB	ΔPI DAB	Atome DAH	ΔPI DAH	Atome DAO	ΔPI DAO	Atome DAD	ΔPI DAD
0	N1	+2,24	N1	+2,30	N1	+2,29	N1	+2,31	N1	+2,31
1	C1	+1,30	C1	+1,35	C1	+1,37	C1	+1,36	C1	+1,36
2	C2	+1,26	C2	+1,21	C2	+1,21	C2	+1,20	C2	+1,21
3	N2	+0,91	C3	+0,85	C3	+0,85	C3	+0,84	C3	+0,84
4	-	-	C4	+0,67	C4	+0,64	C4	+0,64	C4	+0,63
5	-	-	N2	+0,56	C5	+0,49	C5	+0,49	C5	+0,48
6	-	-	-	-	C6	+0,40	C6	+0,39	C6	+0,38
7	-	-	-	-	N2	+0,35	C7	+0,31	C7	+0,30
8	-	-	-	-	-	-	C8	+0,26	C8	+0,25
9	-	-	-	-	-	-	N2	+0,22	C9	+0,21
10	-	-	-	-	-	-	-	-	C10	+0,18
11	-	-	-	-	-	-	-	-	N2	+0,15

TABLEAU 6.7 – Différences en énergie (eV) des PI $C 1s$ et $N 1s$ (ΔPI) entre le mode dissociatif et le cas des molécules isolées. Dans ce cas, $\Delta PI = PI_{datif} - PI_{isolee}$.

La présence d'une liaison dative Si–N de surface est ressentie au-delà des cinq premiers voisins le long de la chaîne aliphatique. Dans le cas du DAD, le PI de l'atome terminal N2 ne converge pas vers la valeur du PI N2 issu du DAD, dans le cas de la molécule isolée, comme

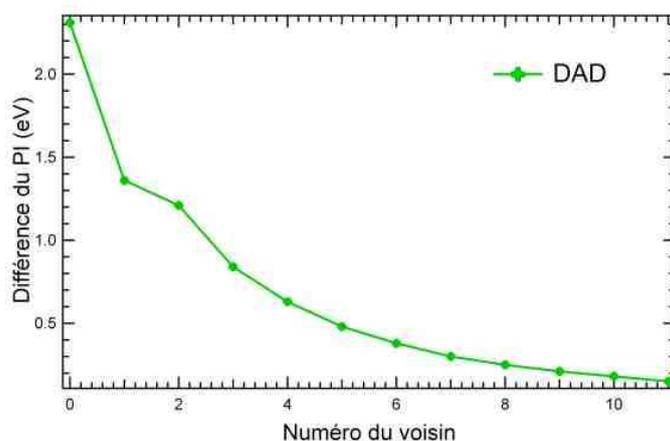


FIGURE 6.3 – Différence du PI ($\Delta PI = PI_{datif} - PI_{isolees}$) en fonction du numéro du voisin, dans le cas du DAD sur Si(001).

nous l'avons vu pour le mode d'adsorption dissociatif. L'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique jusqu'à 10 atomes ne permet pas d'écranter totalement l'effet de la liaison dative sur la chaîne hydrocarbonée.

L'impact d'une liaison Si–N dative sur les valeurs des PI des dix premiers voisins reste surprenant. Afin de caractériser plus particulièrement le rôle joué par le doublet libre dans la relaxation électronique de valence lors du processus de photoémission, nous avons étudié l'effet de divers substituants sur les PI des atomes issus d'une chaîne aliphatique. Le choix s'est porté sur une chaîne constituée de quatre atomes de carbone, $CH_3-(CH_2)_3-X$, où $X=SiH_3$, CH_3 , NH_2 et F , ainsi que l'aminobutane en liaison dative sur un cluster Si_2H_4 . Les modèles moléculaires envisagés sont présentés sur la figure 6.4.

Les valeurs des PI des quatre atomes de carbone sont reportées dans le tableau 6.8.

Atome	X = SiH ₃	X = CH ₃	X = NH ₂	X = F	Aminobutane en mode datif
C1	290,11	290,45	291,25	292,96	292,59
C2	290,55	290,33	290,42	290,83	291,55
C3	290,52	290,45	290,58	290,93	291,38
C4	290,58	290,51	290,61	290,79	291,23

TABLEAU 6.8 – PI C 1s (en eV) du butylsilane ($X=SiH_3$), pentane ($X=CH_3$), de l'aminobutane ($X=NH_2$), du fluorobutane ($X=F$) et de l'aminobutane adsorbé en mode datif.

Regardons les effets des substituants SiH_3 , CH_3 , NH_2 et F sur les PI C 1s. Reed *et al.* [96],

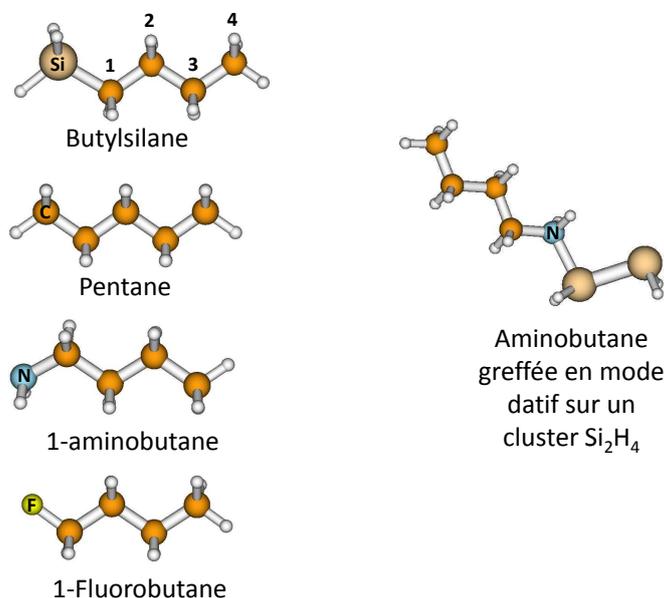


FIGURE 6.4 – Molécules $CH_3-(CH_2)_3-X$, en fonction du substituant : $X=Si$ (butylsilane), $X=C$ (pentane), $X=N$ (aminobutane), $X=F$ (fluorobutane) et l'aminobutane sur un cluster Si_2H_4 en liaison dative.

présentent une échelle quantitative de l'électronégativité pour de nombreux groupements, en calculant des index de la polarité de la liaison chimique (BPI pour Bond Polarity Index) ; cette étude porte sur le cas de liaisons covalentes. Dans le cas d'une molécule CH_3-X ($X=CH_3, NH_2, SiH_3$, etc.), ils établissent un classement de l'effet inductif attracteur en fonction du substituant, par ordre croissant : $SiH_3, CH_2CH_3, CH_2NH_2$ et F . De même, dans le cadre de notre étude, nous remarquons que le PI de l'atome $C1$ augmente avec l'effet inductif attracteur du substituant. Nous avons comparé le PI $C1$ du 1-fluorobutane avec celui de l'aminobutane greffé sur un cluster Si_2H_4 en liaison dative. La liaison simple $C-F$ avec l'atome de fluor, élément le plus électronégatif de la classification périodique, génère une élévation du PI du $C1$ analogue à celle observée lors de la formation d'une liaison $Si-N$ dative. Il est en revanche assez surprenant de constater que les valeurs des PI des atomes $C2, C3$ et $C4$ sont plus élevées dans le cas d'une liaison dative comparativement à la liaison iono-covalente $C-F$. L'effet de la liaison dative sur le PI des quatre atomes de carbone ne peut donc pas être attribué à un simple effet inductif attracteur.

Lorsque les atomes de fluor et d'azote sont impliqués dans une liaison covalente, les doublets non-liants sont conservés. Au contraire, dans le cas d'une liaison dative, l'atome d'azote perd son doublet non-liant pour former la liaison $Si-N$ de surface cédant ses deux électrons.

Nous avons reporté sur la figure 6.5 la densité électronique de la HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et la HOMO-1, de la molécule d'EDA, dans l'état fondamental et l'état de l'ion. L'atome sur lequel le trou de cœur a été créé (C2) est entouré sur la figure.

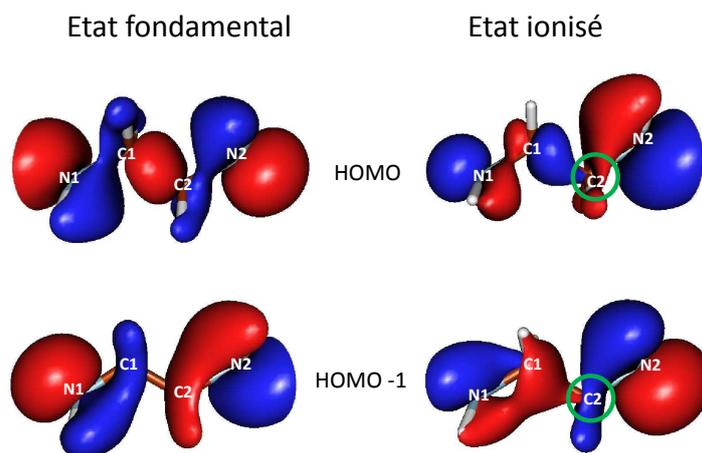


FIGURE 6.5 – Densité électronique de la HOMO et HOMO-1 de l'EDA, dans l'état fondamental et l'état ionisé (le trou de cœur est créé sur l'atome C2).

La densité électronique de la HOMO et la HOMO-1 dans l'état fondamental est essentiellement localisée sur les paires libres des atomes d'azote terminaux. La densité électronique de la HOMO-1 présente un nœud entre les atomes C1 et C2. Néanmoins, on peut constater un caractère liant entre les atomes N1 et C1 (et N2 et C2). La densité électronique de la HOMO est essentiellement localisée sur les paires libres des atomes N terminaux. On peut également noter la présence d'une densité électronique le long de la liaison C-C.

L'ionisation d'un niveau de cœur $C1s$ conduit à une redistribution sensible de la densité électronique de la HOMO et la HOMO-1. Dans le cas de la HOMO-1, on peut observer un transfert d'électrons provenant de l'atome N1 sur l'atome C1 mais également sur l'atome C2. La déformation de la paire libre de l'atome N1 traduit une relaxation électronique qui s'étend au-delà du premier voisin. Au contraire dans le cas de la HOMO, on observe un net transfert de densité électronique entre C2 et N2, vers la paire libre de l'atome d'azote, voisin du site où la lacune est produite. On montre donc le rôle important (donneur-accepteur) joué par les doublets libres lors d'une ionisation en couche interne.

On peut penser que la perte du doublet localisé sur l'atome d'azote, dans le cas du mode datif, contribue à affaiblir l'écrantage du trou de cœur créé lors de l'ionisation de l'atome C1 voisin. Cet effet est ressenti le long de la chaîne aliphatique par la modification des PI des atomes de

carbone, contrairement au cas du mode dissociatif.

Ce rôle joué par le doublet libre a déjà été observé pour les molécules de pyrrole et de pyridine. Le PI N 1s dans le pyrrole est de 403,39 eV, soit 1,5 eV plus haut que dans le cas de la pyridine (cf. tableau 3.6 du chapitre 3). Le déplacement du PI de l'azote n'est pas dû à un effet d'état initial (différence de charge nette entre les atomes dans les deux molécules) mais est occasionné par une hybridation différente des orbitales N(*s,p*) de l'atome d'azote dans les deux molécules. Dans la pyridine, la paire non-liante est localisée sur l'atome d'azote dans le plan de la molécule (perpendiculairement au système π). La participation du doublet non-liant à l'écrantage du trou de cœur, lors de l'ionisation du niveau N 1s, est optimale dans le cas de la pyridine. Au contraire, dans le cas du pyrrole, la paire libre de l'azote participe au système π , ce qui explique la différence de PI observée entre ces deux molécules. Ces considérations sont également utiles pour comprendre l'origine des différents potentiels d'ionisation C 1s entre le pyrrole et la pyridine. En effet, les PI C 1s pour la pyridine (voir tableau 3.6 du chapitre 3) sont supérieurs à ceux observés dans le cas du pyrrole. On peut associer à nouveau cette tendance au degré de (dé)localisation de la paire libre de l'atome d'azote qui contribue (plus ou moins) à l'écrantage du trou de cœur C 1s.

6.4.2 Effet de la substitution des atomes d'hydrogène, portés par la fonction amine, par des groupements méthyles et éthyles

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la substitution des atomes d'hydrogène de la fonction amine par des méthyles et éthyles sur les PI, pour un mode d'adsorption datif. Les valeurs des PI des atomes d'azote et de carbone, calculés sur un cluster Si_9H_{12} , sont reportées dans le tableau 6.9, pour le TMA, le TEA et le TMEDA.

Atome	TMA	TEA	Attribution	TED	Attribution
N1	407,03	406,33		406,73	
N2	-	-		405,14	
C1	292,33	292,20	Si-N-(<u>CH</u> ₂ -CH ₃)	292,34	Si-N(<u>CH</u> ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂
C2	292,34	292,05	Si-N-(<u>C</u> H ₂ -CH ₃)	292,11	Si-N(<u>C</u> H ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂
C3	292,55	292,00	Si-N-(CH ₂ - <u>C</u> H ₃)	291,88	Si-N(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(<u>C</u> H ₃) ₂
C4	-	291,46	Si-N-(CH ₂ - <u>C</u> H ₃)	291,90	Si-N(CH ₃) ₂ -CH ₂ - <u>C</u> H ₂ -N(CH ₃) ₂
C5	-	291,34	Si-N-(CH ₂ - <u>C</u> H ₃)	291,78	Si-N(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(<u>C</u> H ₃) ₂
C6	-	291,36	Si-N-(CH ₂ - <u>C</u> H ₃)	291,67	Si-N(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(<u>C</u> H ₃) ₂

TABLEAU 6.9 – PI C 1s et N 1s (en eV) des molécules TMA, TEA et TMEDA en liaison datif sur un cluster Si_9H_{12} .

La formation d'une liaison dative entre l'azote (N1) et le substrat entraîne une augmentation de l'énergie de liaison du niveau de cœur N 1s de l'ordre de ~ 1 eV par rapport à celui de la molécule isolée. Cependant, la substitution des deux atomes d'hydrogène de la fonction amine par deux groupements méthyles (TMA) sur l'atome N1 abaisse le potentiel d'ionisation N 1s de $\sim 0,3$ eV par rapport à celui de l'EDA (tableau 6.6). La substitution des atomes d'hydrogène par des groupements éthyliques (TEA) conduit à une diminution encore plus nette du PI (~ 1 eV), reflétant l'effet inductif donneur plus marqué du fragment éthylique par rapport au groupement méthyle. La différence d'énergie calculée entre les PI des atomes N1 liés à la surface de l'EDA et du TEA dans le cas d'un greffage par voie dative est similaire à celle trouvée dans le cas du mode dissociatif. L'effet inductif donneur des groupements méthyles ou éthyliques a donc un impact équivalent sur le PI de l'atome N1, en liaison dative Si–N ou dans le cas du mode de greffage dissociatif.

6.4.3 Cas des liaisons bidentates

Les diamines primaires possèdent deux fonctions amines susceptibles de créer une liaison avec la surface de silicium Si(001)- 2×1 . Il est envisageable qu'elles soient très réactives et que la molécule s'adsorbe simultanément par ses deux fonctions amines. Ce mode de greffage particulier nécessite l'utilisation de clusters de plus grandes tailles, tels que le Si₁₅H₁₆ (simulation de deux dimères issus d'une même rangée) et le Si₂₃H₂₄ (qui représente deux dimères de deux rangées voisines), présentés dans le chapitre 3. Cette étude s'est restreinte au cas de l'EDA, pour lequel plusieurs modèles ont été envisagés :

- adsorption par une fonction amine sur un cluster Si₁₅H₁₆ par liaison dative (modèle (a)),
- adsorption par les deux fonctions amines sur un cluster Si₁₅H₁₆ (modèle (b)) et Si₂₃H₂₄ (modèle (c)) en mode datif,
- adsorption mixte : adsorption par liaison dative d'une des fonctions amines, et d'une liaison covalente après rupture de la liaison N–H pour l'autre fonction amine (modèle (d)).

Les valeurs des PI pour les atomes de carbone et d'azote sont reportées dans le tableau 6.10.

Comme nous l'avons expliqué dans la section 6.2, la taille des clusters peut induire des variations de PI. Néanmoins, dans cette section, nous discuterons uniquement des tendances, ou des variations de PI supérieures à celles qui peuvent être induites par la taille du cluster utilisé.

La valeur élevée ($\sim 407,5$ eV) du PI N 1s calculé pour un mode de greffage bidentate des fonctions amines est voisine de celle obtenue pour un attachement monodentate par voie dative ($\sim 407,03$ eV). Dans le cas du modèle mixte, le PI de l'atome N1 issu du mode dissociatif est déplacé à 404,23 eV. Cette valeur reste toutefois plus élevée (+0,56 eV) que celle déterminée

Atome	modèle (a) $Si_{15}H_{16}$	modèle (b) $Si_{15}H_{16}$	modèle (c) $Si_{23}H_{24}$	modèle (d) $Si_{23}H_{24}$
N1	407,03	407,37	407,58	404,23
N2	405,81	407,41	407,58	407,04
C1	292,32	293,43	293,32	292,14
C2	292,09	293,17	293,37	292,33

TABLEAU 6.10 – $PI C 1s$ et $N 1s$ (en eV) pour plusieurs configurations de l'EDA : (a) adsorbée par une fonction amine en liaison dative sur un cluster $Si_{15}H_{16}$, (b) adsorbée par deux fonctions amines en liaison dative sur un cluster $Si_{15}H_{16}$, (c) adsorbée par deux fonctions amines en liaison dative sur un cluster $Si_{23}H_{24}$, (d) adsorbée par une liaison covalente après rupture d'une liaison $N-H$ (N1) et par une liaison dative (N2) sur un cluster $Si_{23}H_{24}$.

pour un attachement dissociatif bidentate ($\sim 403,7$ eV).

Il est possible de classer les $PI C 1s$ par ordre d'énergie croissante, comme suit : molécule isolée/liaison covalente : $\sim 291,2$ eV, une liaison dative : $\sim 292,2$ eV, deux liaisons datives : $\sim 293,3$ eV. Il apparaît clairement que le PI de l'atome de carbone augmente de $+1$ eV par ajout de liaison dative.

Il est important de noter que lors d'un greffage, via les deux fonctions amines, aucune distinction n'est possible entre les modes d'adsorption intra-rangée ($Si_{15}H_{12}$) et inter-rangée ($Si_{23}H_{24}$). Néanmoins, le mode d'adsorption monodentate sera facilement différenciable du bidentate sur un spectre XPS, grâce à la signature de l'atome externe N2 (non lié à la surface) situé à l'extrémité de la chaîne, et aux déplacements de $+1$ eV des atomes de carbone entre ces deux types de greffage.

6.4.4 Effet du silicium en position haute

Lorsqu'une amine forme une liaison dative avec la surface, le second atome composant le dimère de surface conserve sa position haute et son caractère nucléophile (cf. chapitre 4). Nous pouvons nous attendre, dans ce cas, à ce que cet atome très chargé négativement induise des variations sur les PI des atomes de l'adsorbat, en particulier en fonction de leur distance par rapport à cet atome de silicium. Nous avons donc envisagé deux orientations particulières de la molécule par rapport à l'axe des dimères, présentés sur la figure 6.6, pour trois clusters différents (EDA sur Si_9H_{12} , Ge_9H_{12} et $Si_{15}H_{16}$). Les valeurs des PI calculés sont reportées dans le tableau 6.11.

L'analyse des résultats reportés dans le tableau 6.11, indique, dans le cas de l'EDA sur Si_9H_{12} ou sur Ge_9H_{12} , un ΔPI de l'atome C1, situé au voisinage de l'atome de silicium nucléophile en position haute, de $0,22$ eV. Dans le cas de l'EDA sur $Si_{15}H_{16}$, les variations des PI sont

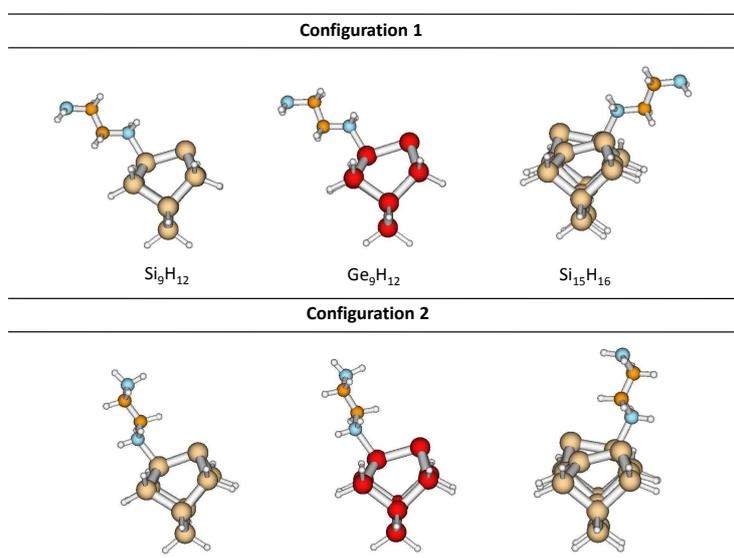


FIGURE 6.6 – Présentation des deux configurations de l'EDA greffée sur une surface Si(001) et Ge(001), par une fonction amine, en liaison dative sur des clusters : Si_9H_{12} , Ge_9H_{12} et $Si_{15}H_{16}$.

plus importantes. Dans la configuration 2, les atomes de la molécule d'EDA sont spatialement proches de l'atome de silicium en position haute du dimère adjacent. Le PI de l'atome C1 diminue de 0,4 eV. Pour les atomes de la chaîne, davantage distants de l'atome de silicium nucléophile, la diminution du PI est plus nuancée (0,2 eV). L'atome C2 ne subit presque plus l'effet de l'atome de silicium à caractère nucléophile en position haute.

Modèle Config.	Si_9H_{12} 1	Si_9H_{12} 2	ΔPI	Ge_9H_{12} 1	Ge_9H_{12} 2	ΔPI	$Si_{15}H_{16}$ 1	$Si_{15}H_{16}$ 2	ΔPI
N1	407,31	407,34	- 0,03	406,85	406,81	+ 0,04	407,03	407,24	- 0,21
N2	405,98	405,91	+ 0,07	405,87	405,84	+ 0,03	405,81	405,63	+ 0,18
C1	292,70	292,48	+ 0,22	292,51	292,37	+ 0,14	292,51	292,09	+ 0,42
C2	292,66	292,58	+ 0,08	292,49	292,45	+ 0,04	292,25	292,32	- 0,07

TABLEAU 6.11 – PI C 1s et N 1s (en eV) pour différentes configurations de l'EDA, impliquant une seule fonction amine dans sa réaction avec la surface Si(001) et Ge(001) : sur des clusters Si_9H_{12} , Ge_9H_{12} et $Si_{15}H_{16}$. Pour chacun de ces modèles les PI sont reportés pour deux orientations de la molécule par rapport à la surface considérée (figure 6.6). Les différences de PI ($\Delta PI = PI_{config.1} - PI_{config.2}$) sont données en eV.

Nous avons également considéré le cas du greffage en mode datif par ses deux fonctions amines de la molécule de TMEDA sur un cluster $Si_{15}H_{16}$ (figure 6.7). L'utilisation d'un cluster de cette taille peut sembler surprenante puisqu'une partie de la molécule pend dans le "vide",

alors que l'autre partie de la molécule est en interaction directe avec le dimère de surface adjacent. Le problème lié à l'orientation de la molécule pourrait être atténué si l'on travaillait avec des clusters de plus grandes tailles. Un cluster représentant deux dimères adjacents de deux rangées voisines aurait permis de mieux équilibrer l'environnement local de la chaîne aliphatique. Il faut néanmoins souligner qu'une telle troncature permet de mesurer l'influence et le degré d'interaction entre la molécule et les atomes de silicium des dimères de surface environnants. Les valeurs calculées des PI correspondant à ce mode bidendate sont reportées dans le tableau 6.12.

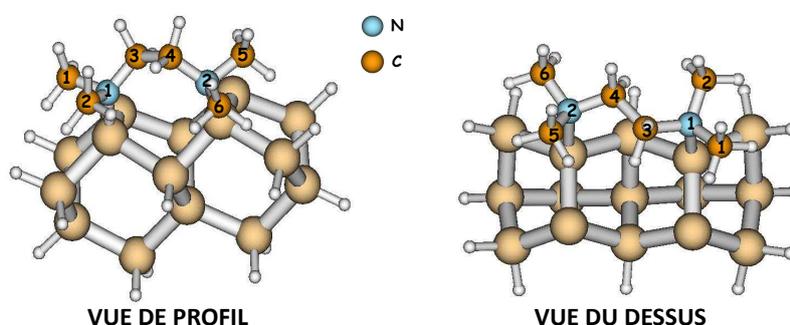


FIGURE 6.7 – Greffage en mode datif du TMEDA, par ses deux fonctions amines, sur un cluster $Si_{15}H_{16}$, simulant deux dimères voisins d'une même rangée.

Les PI $C 1s$ des atomes de carbone des groupements méthyles subissent de fortes variations selon leur localisation par rapport à l'atome de silicium en position haute : cette variation du PI entre l'atome C1 et C2 est de $\sim 0,5$ eV.

La perturbation de la paire libre localisée sur l'atome de silicium à caractère nucléophile joue donc un rôle important sur la valeur calculée du PI. On retrouve un tel comportement dans le cas de l'attachement dissociatif ($H+OH$) de la molécule d'eau sur la surface de silicium [97]. Konecny *et al.* ont montré que le groupement hydroxyle (OH) interagit avec les liaisons pendantes du dimère adjacent : a) lorsque l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle pointe vers le silicium électrophile : b) lorsque l'atome de silicium nucléophile interagit avec les paires libres de l'atome d'oxygène. Dans ce cas, cette interaction pourrait influencer l'orientation privilégiée des groupements hydroxyles de surface par rapport à l'axe des rangées de dimères de surface. La simulation de greffage de molécules sur une surface ($Si(001)$ ou $Ge(001)$), nécessite donc une attention particulière quant à l'orientation de la molécule par rapport aux dimères de surface, mais également quant au choix du cluster. Compte tenu de la différence d'électronégativité du silicium et du germanium cette variation du PI est légèrement plus faible dans le cas de la surface de germanium. L'influence de la nature du substrat sur l'énergie de liaison peut dès lors

être discutée.

Atome	TMEDA (Rangée)
N1	406,87
N2	406,87
C1	292,16
C2	292,61
C3	292,60
C4	292,75
C5	292,33
C6	292,52

TABLEAU 6.12 – *PI C 1s et N 1s (en eV) du TMEDA greffé sur une rangée en liaison dative, par ses deux fonctions amines.*

6.4.5 Effet de la chimie de la surface : amines sur Ge(001)

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'effet de la nature du substrat sur le PI des atomes N et C. Nous avons reconduit les mêmes calculs de PI pour des modes d'adsorption datif et dissociatif, en substituant la surface de silicium Si(001)-2×1 par une surface de Ge(001)-2×1. Le choix de la surface Ge(001)-2×1 est apparu évident puisque la reconstruction de surface du germanium est équivalente à celle du silicium ; la reconstruction 2×1 des atomes de germanium de surface conduit à la formation de dimères asymétriques (un site nucléophile/un site électrophile) [56, 98]. Le tableau 6.13 regroupe les valeurs des PI C 1s et N 1s calculés pour les molécules EDA, DAB et DAH greffées en mode datif sur un cluster d'atomes de germanium Ge₉H₁₂. La molécule d'EDA est présentée pour le mode dissociatif sur ce même cluster comme référence.

Les valeurs calculées des PI, obtenus pour le mode dissociatif sur Si(001) et Ge(001), sont reportées dans le tableau 6.4. Dans le cas de l'EDA, le potentiel d'ionisation N 1s de l'atome d'azote lié à la surface de germanium (N1) subit un déplacement de -0,37 eV par rapport à la valeur calculée pour Si(001). La diminution du PI de l'atome d'azote traduit la différence d'électronégativité entre les deux éléments Si et Ge. Les potentiels d'ionisation C 1s des atomes de carbone C1 et C2 de l'EDA sont respectivement abaissés de ~0,2 et ~0,1 eV. En revanche, la valeur du PI N 1s de l'atome d'azote situé à l'extrémité de la chaîne (N2), reste insensible à la nature du substrat. Les différences observées entre les PI liées à la nature différente du substrat ne se propage pas au-delà du second voisin.

Atome	EDA (dissociatif)	EDA (datif)	DAB (datif)	DAH (datif)
N1	403,40	406,85	406,75	406,72
N2	405,00	405,87	405,42	405,22
C1	290,97	292,51	292,49	292,43
C2	291,27	292,49	291,56	291,46
C3	-	-	291,25	291,19
C4	-	-	291,93	291,02
C5	-	-	-	290,85
C6	-	-	-	291,62

TABLEAU 6.13 – $PI C 1s$ et $N 1s$ (en eV) des molécules EDA, DAB et DAH sur un cluster Ge_9H_{12} .

Nous avons également comparé, comme pour le silicium, les valeurs des PI calculés sur le germanium avec celles calculées pour les molécules isolées. Les différences ΔPI entre le mode datif et la molécule isolée sont regroupées dans le tableau 6.14. La numérotation des atomes est la même que celle adoptée dans le tableau 6.7.

Voisins	Atome EDA	ΔPI EDA	Atome DAB	ΔPI DAB	Atome DAH	ΔPI DAH
0	N1	+ 1,78	N1	+ 1,83	N1	+ 1,87
1	C1	+ 1,11	C1	+ 1,17	C1	+ 1,18
2	C2	+ 1,09	C2	+ 1,06	C2	+ 1,06
3	N2	+ 0,80	C3	+ 0,75	C3	+ 0,75
4	-	-	C4	+ 0,60	C4	+ 0,65
5	-	-	N2	+ 0,50	C5	+ 0,45
6	-	-	-	-	C6	+ 0,37
7	-	-	-	-	N2	+ 0,34

TABLEAU 6.14 – Différences en énergie (eV) des $PI C 1s$ et $N 1s$ entre le mode dissociatif et les molécules isolées, dans le cas de la surface $Ge(001)$. Ici, $\Delta PI = PI_{datif} - PI_{isolées}$.

Comme attendu, le PI calculé de l'atome N1 en liaison dative sur $Ge(001)$ est déplacé vers les faibles énergies de liaison par rapport à la valeur déterminée dans le cas du silicium. En dépit de la diminution d'électronégativité du substrat, l'effet d'une liaison dative est ressentie jusqu'au dixième voisin, comme dans le cas de la surface $Si(001)-2 \times 1$. La courbe représentant ces ΔPI en fonction du numéro du voisin est présentée sur la figure 6.8. La courbe du DAH sur $Si(001)$, présentée précédemment, y est également reportée, à titre comparatif.

Au-delà d'une certaine longueur de chaîne (supérieure à 4 atomes de C), les valeurs des ΔPI

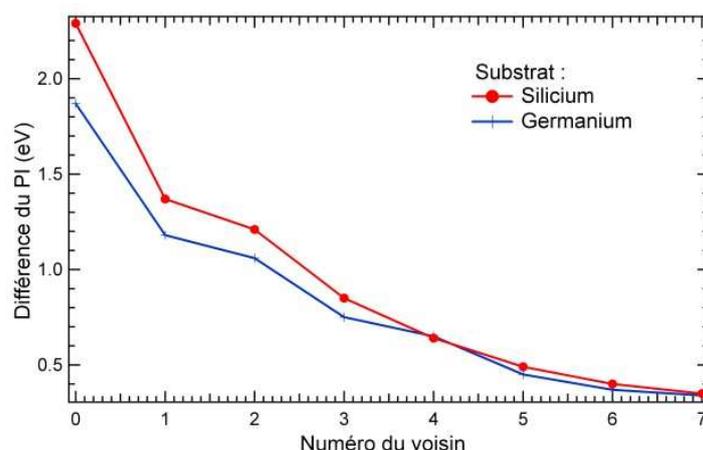


FIGURE 6.8 – Différence du PI ($\Delta PI = PI_{datif} - PI_{isolee}$) calculée dans le cas du DAH sur $Si(001)$ et sur $Ge(001)$.

des deux substrats convergent l'un vers l'autre. Les deux systèmes comparés ont pour unique différence la nature chimique des atomes du substrat. L'effet de la nature du substrat sur les PI se propage donc jusqu'au troisième voisin.

6.5 Synthèse des données utiles à l'exploitation des spectres expérimentaux

Notre travail met en évidence l'évolution des potentiels d'ionisation en fonction, non seulement des modes d'adsorption possibles, mais aussi en fonction de paramètres liés plus directement à la chimie propre de la molécule, tels que la longueur de la chaîne aliphatique ou la substitution des atomes d'hydrogène par des groupements méthyles ou éthyles. Cette étude, bien que non exhaustive, nous permet également d'envisager la constitution de spectres de photoémission théoriques, qui fourniront de précieuses informations sur la signature spectroscopique de ces molécules sur la surface de silicium $Si(001)$. Nous avons pris le parti, dans cette étude, de focaliser notre travail sur trois molécules particulières (EDA, DAB et TMEDA), qui font, par ailleurs, l'objet d'une étude expérimentale plus complète en spectroscopie dans les chapitres suivants. Les spectres théoriques ont été schématisés à partir des valeurs des PI calculés, présentées tout au long de ce chapitre.

6.5.1 Construction du spectre de l'EDA greffé sur $Si(001)$

Les positions des énergies de liaison théoriques $N 1s$ et $C 1s$ de l'EDA sont respectivement présentées sur les figures 6.9 et 6.10. Sur ces figures, les valeurs de PI sont regroupées pour divers modes de greffage et différentes tailles de cluster. Dans le cadre de ce travail, des variations de PI inférieures à 0,3 eV sont difficilement identifiables sur les spectres expérimentaux.

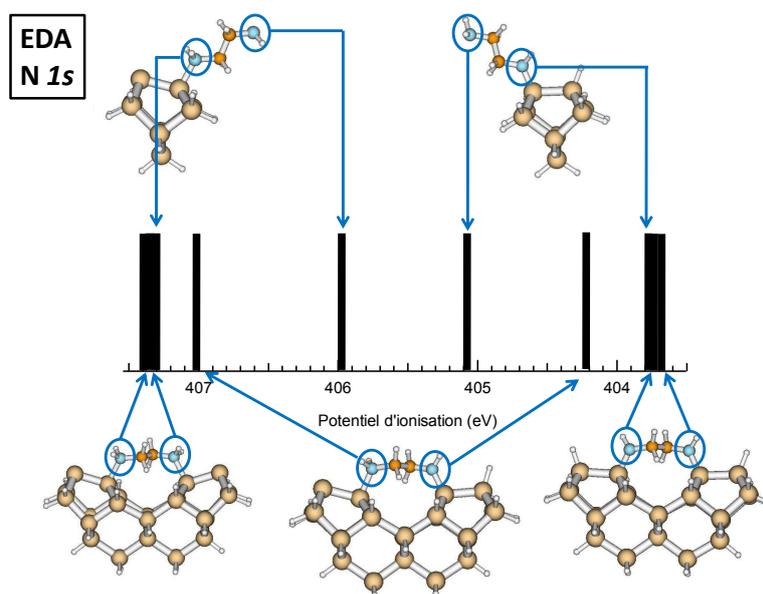


FIGURE 6.9 – Position des niveaux $N 1s$, de l'EDA sur $Si(001)$, pour des modes de greffage datif, dissociatif et mixte.

Lorsque la molécule se greffe par ses deux extrémités, les PI des atomes $N1/N2$, d'une part, et $C1/C2$ d'autre part, sont similaires pour un greffage sur deux dimères d'une même rangée ou au-dessus de la tranchée, puisque la molécule est "chimiquement symétrique" après adsorption. Par leurs grandes différences de PI, le greffage de l'EDA en mode dissociatif sera facilement identifiable du mode datif, sur un spectre de photoémission, indépendamment du nombre de fonctions amines impliquées dans la réaction de cette molécule avec la surface.

Il est également possible de déterminer si la molécule s'adsorbe par une seule ou deux de ses fonctions amines, grâce à la signature chimique de la fonction amine pendante, et ce, pour le mode datif et le mode dissociatif. Comme tous les PI des atomes d'azote liés à la surface sont proches pour un mode dissociatif, il n'est pas possible de différencier le mode d'adsorption bidentate de la molécule au sein d'une même rangée ou au-dessus d'une tranchée. Il en est de même pour le mode datif.

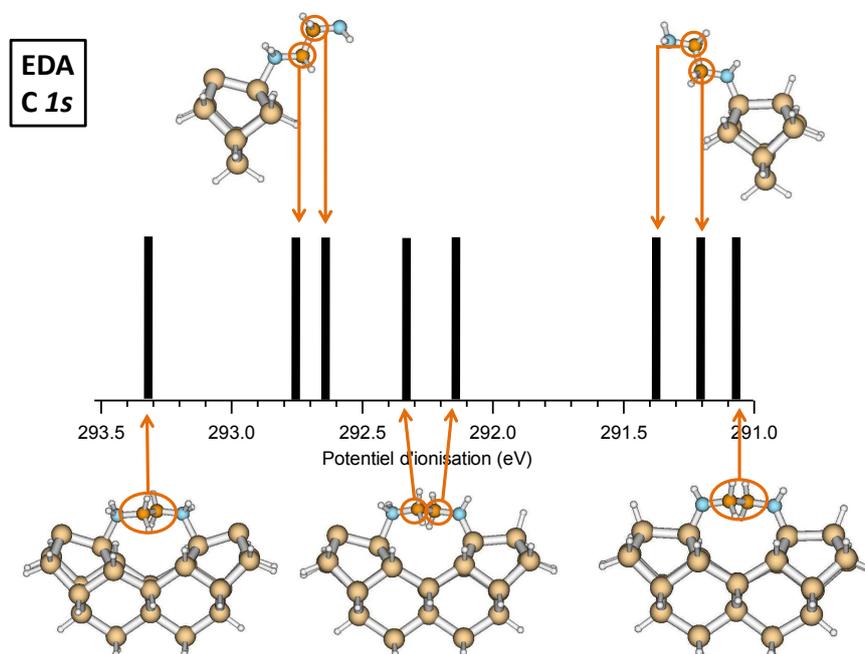


FIGURE 6.10 – Position des niveaux C 1s, de l'EDA sur Si(001), pour des modes de greffage datif, dissociatif et mixte.

En raison du grand nombre de PI associés aux différents modes et modèles de greffage, la reconstitution théorique du spectre C 1s de l'EDA apparaît plus complexe. Néanmoins, quatre régions peuvent être clairement identifiées : (i) région du mode dissociatif, (ii) région du mode mixte, (iii) région du mode datif pour lequel une seule fonction amine est impliquée, (iv) région du mode datif pour lequel le greffage de la molécule s'effectue par les deux fonctions amines.

6.5.2 Cas du DAB et du TMEDA

Compte-tenu du grand nombre d'atomes de carbone contenu dans chacune de ces molécules, seules les énergies de liaison N 1s sont présentées dans cette section. Nous avons souligné, dans le cas de l'EDA, que le greffage par une seule fonction amine sur un cluster Si_9H_{12} , en mode datif ou dissociatif, permet de mettre en évidence la majorité des signatures spectroscopiques de cette molécule sur Si(001). Seul le cas d'un mode d'adsorption mixte (datif et dissociatif) n'est pas correctement décrit par ces modèles. Dans le but d'éviter de lourds calculs pour aboutir à des résultats équivalents, nous avons pris le parti de ne simuler que le greffage du DAB et du TMEDA sur Si(001), uniquement sur un cluster Si_9H_{12} , dans le cas d'une adsorption monodentate. Les spectres théoriques du DAB et du TMEDA sont respectivement présentés

sur les figures 6.11 et 6.12.

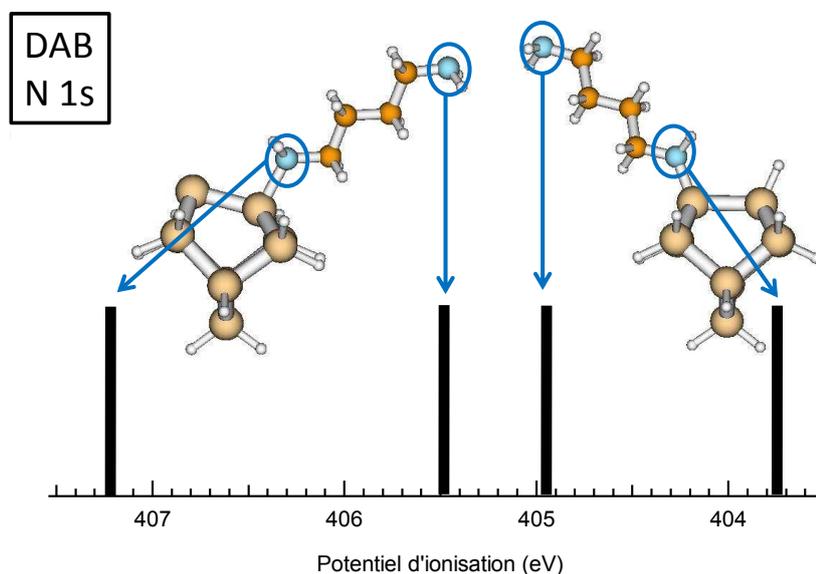


FIGURE 6.11 – Position des niveaux $N 1s$, du DAB sur $Si(001)$, pour des modes de greffage datif et dissociatif.

Comme dans le cas de l'EDA, il est facile de discerner les amines liées à la surface par liaison dative de celles adsorbées par voie dissociative. Il est, de plus, possible d'identifier si la molécule s'adsorbe par une ou par deux de ses fonctions amines, grâce à la signature spectroscopique de l'atome N, issu de la fonction non impliquée dans la réaction de surface.

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude non exhaustive d'amines met en évidence l'évolution des PI en fonction, d'une part des modes d'adsorption de la molécule sur la surface $Si(001)-2\times 1$, et d'autre part, de la chimie propre de la molécule (longueur de la chaîne aliphatique, substitution d'atomes d'hydrogène portés par la fonction amine par des groupements méthyles ou éthyles). La chimie de la surface peut générer des variations des PI, dues à la différence d'électronégativité entre les deux substrats présentés ($Si(001)$ et $Ge(001)$), mais ne change pas les tendances induites par la nature de la liaison, créée entre le substrat et l'adsorbat.

La nature chimique de la liaison mise en jeu joue un rôle crucial dans les valeurs de PI. L'effet d'une liaison covalente sur les PI ne se propage pas au-delà du premier voisin, contrairement à une liaison dative, dont la présence génère des variations de PI jusqu'au dixième voisin. Le doublet non-liant impliqué dans une telle liaison, n'est plus disponible pour écranter le trou

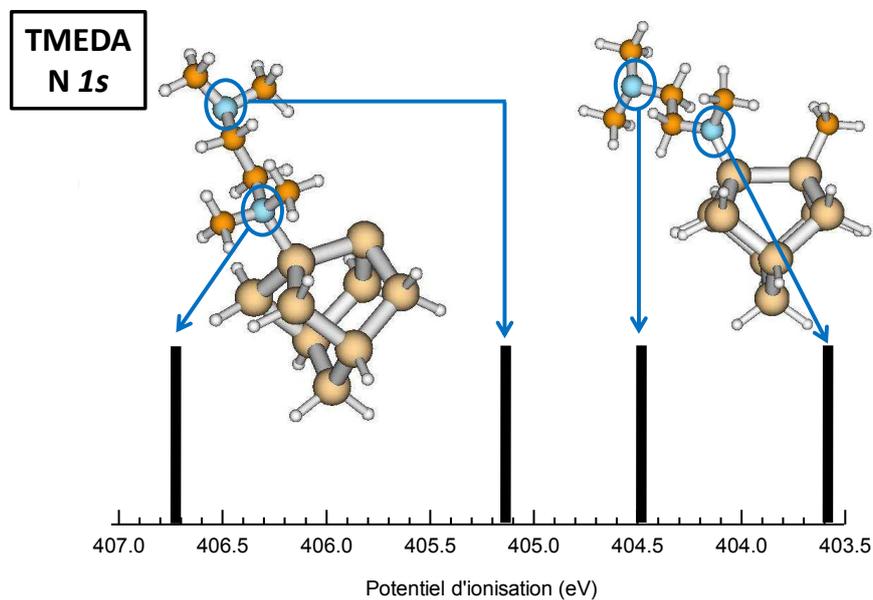


FIGURE 6.12 – Position des niveaux $N 1s$, du TMEDA sur $Si(001)$, pour des modes de greffage datif et dissociatif.

de cœur créé sur les atomes voisins. En particulier, nous avons démontré, à travers cette étude théorique, que dans certains cas de figure (exemple : liaison dative) la portée du processus de relaxation électronique, lors d’une ionisation en couche interne, va bien au-delà de l’approximation usuelle “premier voisin”.

Cette étude a également permis de constituer des spectres calculés de photoémission, qui fourniront de précieuses informations, lors de l’analyse expérimentale d’amines greffées sur la surface $Si(001)$.

Chapitre 7

Réactivité de diamines sur la surface Si(001)

Dans le chapitre précédent, nous avons envisagé divers modes d'adsorption possibles d'amines sur la surface Si(001)-2×1. Deux types de liaison Si–N ont été étudiés : la liaison dative et la liaison covalente résultant de la dissociation de la molécule sur la surface. Nous allons maintenant confronter ces résultats théoriques aux résultats expérimentaux obtenus par XPS (expériences réalisées sur la ligne de lumière BACH, à ELETTRA (Trieste, Italie)) et par STM. Parmi le large spectre de molécules présentées dans le chapitre précédent, trois de ces molécules ont été étudiées expérimentalement : l'éthylènediamine (EDA), le diaminobutane (DAB) et une diamine tertiaire le N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine (TMEDA). Ces trois molécules présentent des modes d'adsorption par voie dative et dissociative. Afin d'éviter toute répétition, nous avons choisi de présenter ces résultats par types de liaison, plutôt que par molécules. De prime abord, nous verrons comment ces liaisons peuvent être caractérisées sur les spectres XPS ou sur des images STM (pour le mode datif). Puis, nous suggérerons des modèles d'organisation de la surface Si(001), recouverte par ces molécules à saturation.

7.1 Cas dissociatif

Dans cette section, nous allons examiner les spectres XPS du DAB et de l'EDA déposés sur la surface Si(001) à 300 K. Cette étude nous permettra de mettre en évidence les signatures XPS de ces molécules, des niveaux de cœur Si 2*p*, N 1*s* et C 1*s*. Nous la comparerons dans un second temps, à l'adsorption de l'EDA sur Ge(001) de manière à évaluer l'influence possible du substrat sur les modes d'adsorption.

7.1.1 Etude des spectres de photoémission

Spectres Si 2p

La figure 7.1 présente les spectres XPS du Si $2p_{3/2}$, après retrait de la composante $2p_{1/2}$ (cf. chapitre 4), obtenus avec une énergie de photon de 175 eV, de la surface propre et pour différentes doses nominales d'EDA. Le dosage est effectué avec des pressions de 10^{-9} mbar. La composante Si $2p_{3/2}$ du volume pour la surface propre est positionnée à 99,35 eV [99]. Lors du dosage, la courbure de bandes se modifie (cf. chapitre 4), faisant varier la position en énergie de cette composante de +0,15 eV. Sur les spectres présentés, la composante du volume est positionnée à l'origine des énergies de liaison.

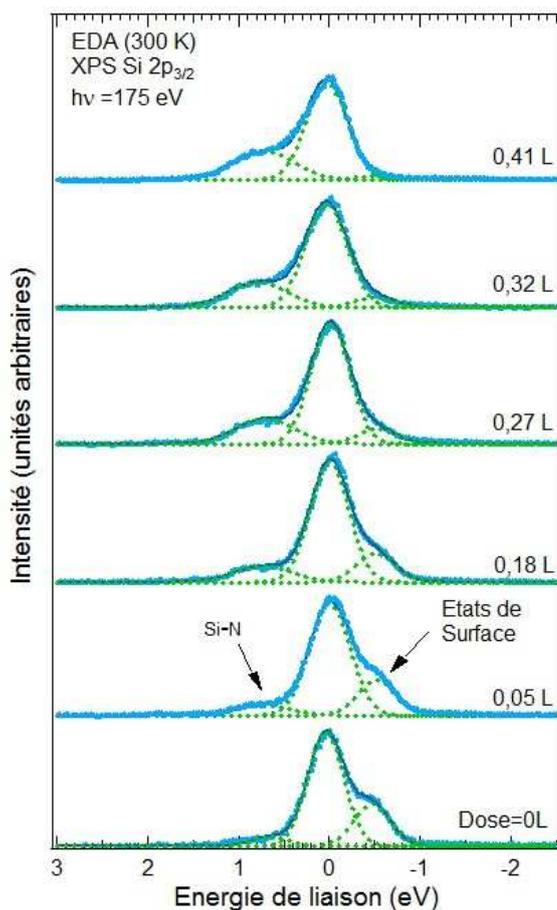


FIGURE 7.1 – Spectres de photoémission du niveau de cœur Si $2p_{3/2}$ pour une surface Si(001) propre et pour plusieurs doses nominales d'EDA, obtenus à température ambiante.

Le spectre Si $2p_{3/2}$ de la surface propre est décomposé avec des fonctions gaussiennes,

comprenant l'élargissement dû à la durée de vie intrinsèque du trou de cœur et l'élargissement expérimental, dont les largeurs à mi-hauteur (que nous noterons par la suite FWHM, pour Full Width at Half Maximum) sont de 0,5 eV. Trois structures apparaissent sur ce spectre : celle du volume positionnée arbitrairement à 0,0 eV, une seconde à $-0,5$ eV, correspondant aux ODA (pour Outer Dimer Atom [99]), et la troisième à $+1$ eV. Cette dernière représente 5% du poids spectral. Elle pourrait trouver son origine dans la présence de bandes dans le gap, formées par les combinaisons liantes et antiliantes des liaisons pendantes du dimère [100]. D'après la littérature [99, 101] cette structure existe seulement sur la surface propre et peut être interprétée comme une perte d'énergie liée à une transition entre les bandes pleines et vides des états de surface. En augmentant la dose nominale d'EDA, le pic attribué aux états de surface diminue progressivement au profit d'une nouvelle structure, apparaissant à $+0,7$ eV. En comparant avec le spectre issu de la surface Si(001) recouverte d'ammoniac (cf. chapitre 5), cette nouvelle composante peut être attribuée au premier degré d'oxydation du silicium, ou à la création d'une liaison Si-N.

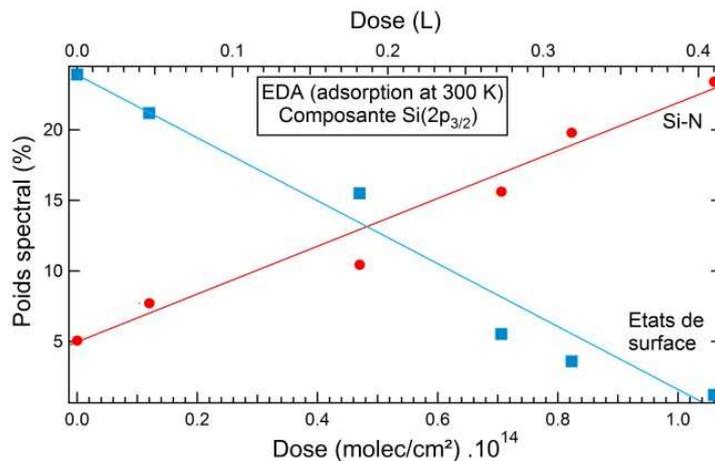


FIGURE 7.2 – Représentation des poids spectraux des composantes Si-N et des états de surface en fonction des doses nominales d'EDA.

Sur la figure 7.2, les évolutions des poids spectraux, relatifs au pic ODA et à celui de la composante Si-N, sont présentées en fonction de la dose nominale d'EDA. La saturation est atteinte lorsque tous les états de surface ont disparu. Le poids initial des états de surface, avant introduction du gaz dans la chambre, représente la moitié d'une monocouche (MC). Le poids spectral de la liaison Si-N comprend le pic relatif aux pertes d'énergies, dues aux transitions inter-bandes des états de surface ($+1$ eV). Le poids initial des états de surface correspond au poids final de la composante Si-N à saturation, ce qui représente une liaison Si-N par dimère. La dose nominale pour atteindre la saturation est de 10^{14} molécules.cm⁻², ce qui, comparé à la

densité des dimères de surface de $3,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, donne un coefficient de collage proche de 1.

Spectres N 1s

L'étude des potentiels d'ionisation (PI), effectuée au chapitre 6, permet de discuter les spectres XPS des niveaux d'énergie N 1s et C 1s de l'EDA et du DAB adsorbés à 300 K, sur la surface Si(001), à saturation. Les spectres N 1s, normalisés en intensité, de l'EDA et du DAB (figure 7.3 (b) et (a) respectivement) sont comparés à la surface de silicium saturée d'ammoniac (figure 7.3 (c)).

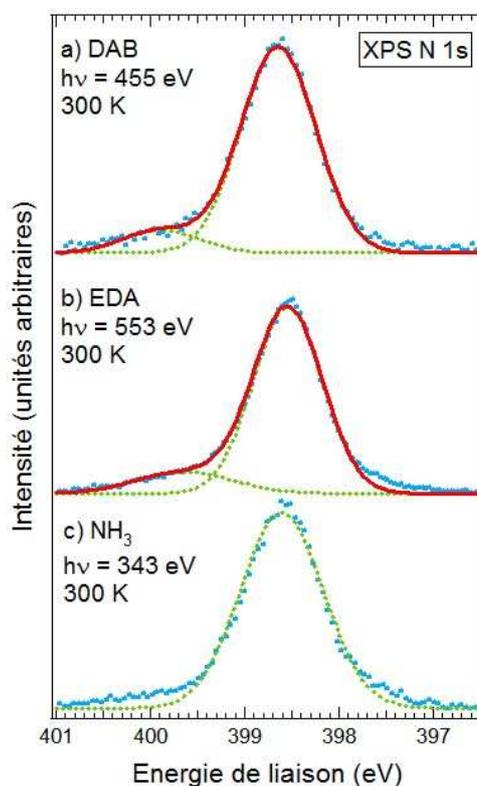


FIGURE 7.3 – Spectres de photoémission du niveau de cœur N 1s d'une surface Si(001) exposée à 300 K, (a) au DAB, (b) à l'EDA et (c) à l'ammoniac.

Le spectre N 1s de la surface saturée d'EDA peut être décomposé en deux structures : un pic principal à 398,6 eV et un second à 399,7 eV, représentant respectivement 90 et 10% du poids spectral. Le pic principal correspond parfaitement au pic unique de l'ammoniac (position et largeur), ce qui suggère que les deux atomes d'azote de la molécule ont un environnement chimique identique. L'énergie de liaison est également proche de celle trouvée pour l'ammoniac dissocié sur la surface Si(001) (398,7 eV). Ceci permet d'envisager un mode d'adsorption

similaire pour les deux molécules, soit la formation d'une liaison covalente après dissociation, donnant l'espèce Si-NH-C pour l'EDA. Ceci est confirmé par les calculs, qui montrent que les PI des espèces Si-NH_2 (pour NH_3) et Si-NH-C (pour l'EDA) sont proches en énergie ; ils diffèrent de 0,4 eV. Par conséquent, pour la majorité des molécules chimisorbées, les deux fonctions amines seraient impliquées dans la réaction de ces molécules avec la surface, pour former des espèces Si-NH-C . L'hypothèse de ce mode d'adsorption est appuyée par le taux de recouvrement : l'aire totale du pic N 1s, normalisé en intensité, représente environ $\sim 105\%$ de celui de l'ammoniac. Ceci correspond à un taux de recouvrement de $\sim 0,5$ MC après adsorption de l'EDA, soit une molécule pour deux dimères. Ce résultat est en accord avec ceux discutés pour le Si 2p ci-dessus. A partir de cette hypothèse, nous pouvons envisager soit une adsorption de la molécule sur deux dimères adjacents issus de la même rangée, soit sur deux rangées voisines.

Si la molécule s'adsorbe par une seule de ses fonctions amines en mode dissociatif, la seconde fonction amine n'ayant pas réagi reste pendante, pouvant expliquer la seconde composante à 399,7 eV, déplacée de +1,1 eV par rapport au pic principal. Le pic principal inclut les contributions des atomes d'azote liés à ceux du silicium, issus de molécules adsorbées par une ou par deux fonctions amines. Les calculs montrent que la différence de PI entre les deux atomes d'azote (celui lié au substrat et celui issu de la fonction amine libre) est de 1,3 eV, proche du déplacement observé expérimentalement entre le pic principal et la seconde composante. Le pic à 399,7 eV, associé à la fonction amine pendante, représente 10% du poids spectral. La contribution de la fonction amine liée au substrat doit apparaître en même proportion dans l'aire du pic principal. Ainsi, le nombre de molécules dissociées par une seule fonction amine ne devrait-il pas dépasser 20% des molécules adsorbées à saturation. Alternativement, ce second pic pourrait résulter d'une progression vibrationnelle.

Dans le cas du DAB, le spectre (figure 7.3 (a)) peut également être décomposé en deux structures : une à 398,7 eV et une à 400,0 eV, dont les poids spectraux respectifs sont de 90 et 10%. Ces deux composantes sont proches en énergie de celles trouvées dans le cas de l'EDA, et leurs attributions devraient correspondre respectivement à l'espèce Si-NH-C et à une fonction amine pendante, issue d'une molécule adsorbée en mode dissociatif par une seule de ses fonctions amines.

L'aire totale du pic N 1s du DAB est proche de celle de l'ammoniac déposé sur Si(001), à saturation. Le taux de recouvrement est donc de $\sim 0,5$ MC, comme pour l'EDA. Les PI calculés de l'atome d'azote de l'espèce Si-NH-C pour le DAB et de l'espèce Si-NH_2 pour l'ammoniac diffèrent de 0,4 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées expérimentalement. La seconde composante, dont l'énergie de liaison est de 400,0 eV, est déplacée de +1,3 eV par rapport au

pic principal, ce qui correspond à la différence de PI calculée entre l'atome lié au silicium et l'atome d'azote "pendant" (1,21 eV). Ainsi, les conclusions sont-elles les mêmes que dans le cas de l'EDA : la majorité des molécules s'adsorbe sur la surface par leurs deux fonctions amines, après rupture de deux liaisons N–H, tandis qu'une minorité se chimisorbe par une seule de leurs fonctions. Ce résultat est en accord avec le taux de recouvrement trouvé.

Les calculs prédisent qu'un atome d'azote lié au silicium en mode datif serait déplacé de 3,6-3,9 eV vers les hautes énergies de liaison, relativement à l'atome d'azote issu du mode dissociatif (cf. chapitre 6). Or aucune structure n'apparaît vers 402 eV sur les spectres XPS N 1s de l'EDA et du DAB. Ceci exclut donc la présence d'une amine liée dativement sur la surface à 300 K, lorsque la surface Si(001) est saturée.

Spectres C 1s

Les spectres XPS du niveau de cœur C 1s, à 300 K, des molécules d'EDA et du DAB adsorbées sur Si(001), à saturation, sont présentés sur la figure 7.4. Le spectre de l'EDA (figure 7.4 (a)) présente un pic principal à 286,0 eV (FWHM = 0,9 eV), accompagné d'une seconde composante à 287,0 eV (FWHM = 0,9 eV), qui représente 8% du poids spectral. Nous avons vu, au chapitre 6, que si la molécule s'adsorbe par ses deux fonctions amines après rupture de deux liaisons N–H, la différence des PI calculée entre les atomes d'azote et de carbone est de 112,6 eV, ce qui correspond à celle trouvée expérimentalement. Nous pouvons donc attribuer le pic principal du spectre C 1s à un atome issu d'une espèce Si–NH–CH₂–CH₂–NH–Si. De plus, lorsque l'amine s'adsorbe par une seule de ses fonctions amines, en mode dissociatif, la différence de PI calculée entre les atomes C¹ et C² de l'espèce Si–NH–C¹H₂–C²H₂–NH₂ est de ~0,2 eV. Cette variation ne permet pas de distinguer les deux états chimiques de ces atomes sur le spectre XPS. Le pic doit regrouper la contribution des atomes de carbone issus de l'adsorption de cette molécule par une ou par deux de ses fonctions amines en mode dissociatif.

Le spectre XPS du niveau de cœur C 1s du DAB adsorbé sur Si(001) est présenté sur la figure 7.4 (b). La décomposition spectrale présente deux pics majoritaires à 285,2 et 286,0 eV, d'une FWHM de ~1 eV. Les calculs DFT montrent que les PI des quatre atomes de carbone ne sont presque pas affectés par le fait que l'amine s'adsorbe en mode dissociatif par une ou par deux de ses fonctions amines. D'autre part, les deux environnements chimiques des atomes de carbone C¹/C⁴ et C²/C³, provenant de l'espèce Si–NH–C¹H₂–C²H₂–C³H₂–C⁴H₂–NH–Si, conduisent à une différence de PI de 0,8 eV ; ceci correspond au déplacement trouvé expérimentalement. Le pic à 286,0 eV peut être attribué aux atomes de carbone (C¹ et C⁴) directement liés à ceux d'azote, comme dans le cas de l'EDA. Celui à 285,2 eV correspond aux atomes internes de la chaîne aliphatique (C² et C³). Dans le chapitre 6, nous avons montré qu'une espèce Si–C avait un PI de ~289,8 eV (dans le cas du TMEDA et du TMA), soit un déplacement

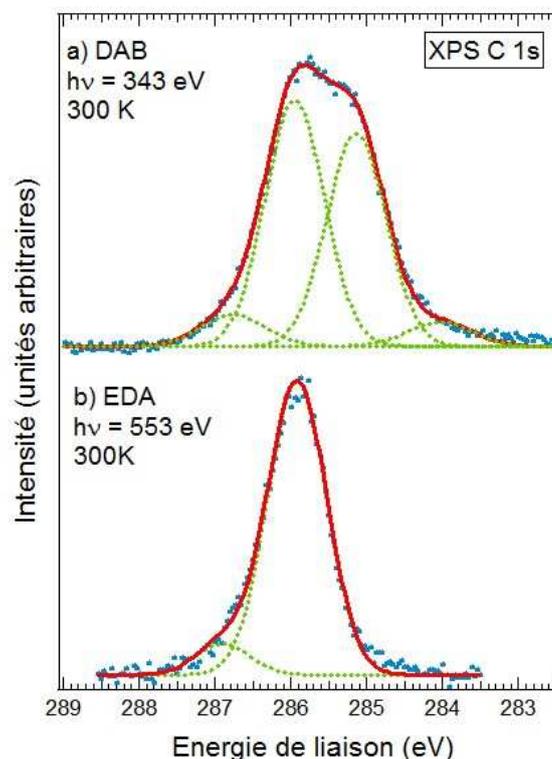


FIGURE 7.4 – Spectres de photoémission du niveau de cœur $C 1s$ d'une surface $Si(001)$ exposée à 300 K : (a) au DAB et (b) à l'EDA.

de $\sim 1,1$ eV vers les basses énergies de liaison, comparativement à l'espèce $Si-NH-C$. Par conséquent, le pic présent à 284,1 eV peut être attribué à la formation d'une liaison $Si-C$, due à une décomposition moléculaire. Certains spectres XPS montrent que l'intensité de ce pic augmente lorsque l'exposition de la surface au faisceau est prolongée. L'irradiation de la molécule adsorbée sur la surface doit provoquer une décomposition de celle-ci, générant des espèces $Si-C$. Une étude de l'éthylène sur $Si(001)$ [102, 103], par photoémission, présente également un pic vers 284 eV, que les auteurs attribuent à une espèce $Si-C$, confirmant ainsi l'hypothèse d'une décomposition moléculaire. En revanche, cette composante n'est pas observée sur le spectre de l'EDA, prouvant qu'aucune liaison covalente $Si-C$ n'est formée, laissant ainsi la chaîne aliphatique intacte.

Sur les spectres $C 1s$ des molécules DAB et EDA adsorbées sur $Si(001)$, un pic apparaît vers 287,0 eV. Lorsque la molécule se lie en mode datif par une de ses fonctions amines (ou par ses deux fonctions amines) une différence de PI de ~ 1 eV (ou de ~ 2 eV selon le mode d'adsorption considéré (cf. chapitre 6)), relativement à l'atome issu de l'espèce $Si-NH-C$, est calculée. Ce pic pourrait être attribué à un mode d'adsorption datif. Cependant, les spectres $N 1s$ prouvent

qu'aucune liaison Si–N dative ne se forme sur la surface à 300 K, infirmant l'hypothèse avancée. Dans le cas du DAB, le rapport d'intensité entre les pics à 285,2 et 286,0 eV est de 0,85 : 1. Comme les molécules s'adsorbent par leurs deux fonctions amines, le rapport d'intensité devrait être de 1 : 1 entre ces deux espèces (C internes et C liés à l'atome d'azote). Cette différence d'intensité peut s'expliquer par la présence d'une série vibrationnelle, liée au pic à 285,2 eV. Elle induirait une asymétrie du pic vers les hautes énergies de liaison, et s'étendrait sous le pic à 286,0 eV. Similairement, le pic à 287,0 eV observé expérimentalement, peut être lié à la présence d'une série vibrationnelle.

7.1.2 Effet du substrat

L'adsorption de l'EDA sur une surface de Ge(001)-2×1 a été étudiée par Bent *et al.* [104]. La surface Ge(001)-2×1 présente une reconstruction similaire à celle du silicium Si(001). Comme nous avons calculé dans le chapitre précédent les variations du PI de l'EDA en fonction du substrat, il nous a semblé intéressant de confronter ces résultats. Les auteurs présentent des spectres de photoémission des niveaux de cœur N 1s et C 1s (figure 7.5), obtenus à l'aide d'un tube à rayons X.

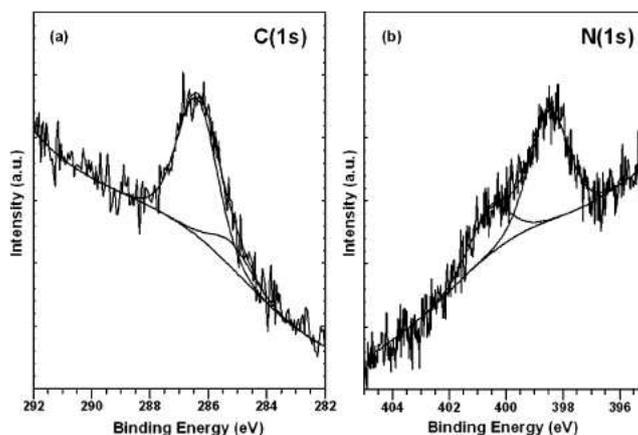


FIGURE 7.5 – Spectres de photoémission du niveau de cœur C 1s et N 1s d'une surface Ge(001) exposée à 300 K à l'EDA, pour une dose de 10 L. Les FWHM des composantes des niveaux C 1s et N 1s sont respectivement de 1,60 et 1,63 eV. D'après : A. Kim, M. A. Filler, S. Kim and S. F. Bent, **Ethylenediamine on Ge(100)-2×1 : the role of interdimer interaction**, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 19817-19822.

Le spectre du niveau N 1s présente deux pics à 398,5 et 400,5 eV. Les auteurs attribuent le premier pic à un mode dissociatif et le second à un mode datif. Examinons dans un premier temps le pic trouvé à 398,5 eV. Le spectre XPS du niveau N 1s de l'EDA déposé sur Si(001)

présente un pic à 398,7 eV, attribué à une liaison Si–N covalente, d’une énergie de liaison légèrement supérieure à celle observée dans le cas de la surface de germanium. Nos calculs DFT prédisent que dans le cas dissociatif, le PI de l’atome d’azote lié à la surface de germanium diminue de $\sim 0,4$ eV par rapport à la surface de silicium. L’attribution de ce pic est en accord avec notre étude théorique et nos résultats expérimentaux.

Regardons maintenant le pic à 400,5 eV. Les auteurs l’attribuent à la présence d’une liaison Si–N dative. Nos calculs DFT montrent que les PI doivent varier de ~ 3 eV vers les hautes énergies de liaison lorsque l’on passe d’un mode dissociatif à un mode datif. Ainsi, un pic, associé à une liaison dative, devrait-il se situer vers 401,5 eV ; or aucune structure n’apparaît sur le spectre à une telle énergie. En revanche, si la molécule s’adsorbe par une seule fonction amine en mode dissociatif, la différence de PI entre les deux atomes d’azote (celui impliqué dans la liaison et celui de la fonction amine libre) est de $\sim 1,3$ eV. Un pic de photoémission associé à une amine pendante devrait apparaître à 399,8 eV. Au vue du rapport signal sur bruit des spectres présentés dans l’article, il se peut qu’après la décomposition de ce spectre en plusieurs contributions, les énergies de liaison des pics soient surestimées. Le pic à 400,5 eV pourrait être attribué à un atome d’azote issu d’une fonction amine pendante, lorsque la molécule s’adsorbe en mode dissociatif, plutôt qu’à une espèce dative. Les auteurs présentent également dans leur étude un spectre XPS du niveau C 1s (figure 7.5 (a)). Un pic principal est observé à 286,4 eV, attribué à une espèce Si–NH–C. Nos calculs DFT montrent que dans le cas d’un mode datif, les PI des atomes de carbone augmentent de ~ 1 eV par rapport au mode dissociatif. Or aucun pic n’est présent vers les hautes énergies de liaison sur leur spectre, infirmant l’hypothèse de la formation d’une liaison Ge–N dative.

L’analyse de leurs spectres XPS, combinés à nos calculs DFT, permettent de conclure que l’EDA se dissocie également sur la surface Ge(001) à 300 K, et adopte préférentiellement une géométrie d’adsorption impliquant les deux fonctions amines. En revanche, notre interprétation exclut le mode datif, préférant une faible proportion de molécules adsorbées par une seule fonction amine, la seconde restant pendante. Ces résultats sont semblables à ceux observés sur Si(001). Le substrat (Si ou Ge) ne joue donc pas sur le mode d’adsorption de cette molécule.

7.2 Cas datif

7.2.1 Etudes des spectres de photoémission

Dans cette section, nous avons regroupé les signatures XPS des niveaux N 1s et C 1s, des espèces adsorbées par voie dative sur la surface Si(001). La caractérisation de ce mode d’adsorption par STM est également présentée dans le cas de l’EDA.

Spectres N 1s

La figure 7.6 présente des spectres XPS du niveau N 1s, de la surface de silicium exposée au TMEDA à 300 K (a) à l'EDA à 120 K (b) puis réchauffée à 300 K (c).

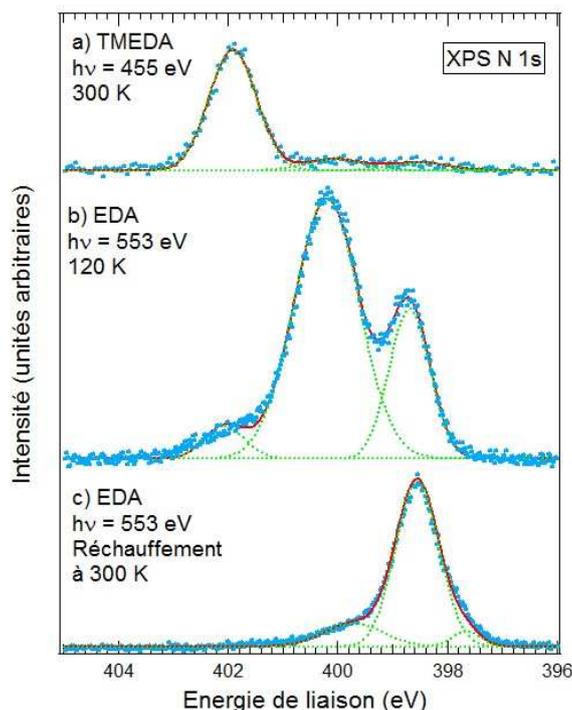


FIGURE 7.6 – Spectres de photoémission du niveau de cœur N 1s d'une surface Si(001), exposée (a) au TMEDA à température ambiante (b) à l'EDA à 120 K puis réchauffée à 300 K (c).

Le spectre de l'EDA à 120 K peut être décomposé en trois pics, à des énergies de liaison de 398,7, 400,2 et 402,1 eV. Nous avons attribué, dans le paragraphe 7.1.1, le pic à 398,6 eV à une liaison Si–N covalente après rupture d'une liaison N–H. Les calculs DFT prédisent que le pic N 1s d'une liaison Si–N dative est déplacé de 3,6 eV vers les hautes énergies de liaison. Le pic à 402,1 eV, déplacé de 3,5 eV par rapport au pic Si–N covalent, peut donc être assigné à une liaison Si–N dative. Cette structure disparaît lorsque la surface est portée à 300 K (figure 7.6). Cette évolution indique soit que les fonctions amines liées par voie dative à la surface se dissocient, créant des liaisons covalentes, soit que des molécules se désorbent de la surface. Le pic central, à 400,2 eV, qui n'apparaît pas à 300 K (figure 7.6), peut être attribué à des molécules faiblement liées, c'est à dire physisorbées sur la première monocouche de molécules adsorbées. D'une part, les calculs DFT montrent une différence de PI de 1,3-1,4 eV entre l'atome d'azote lié en mode dissociatif et celui de la molécule isolée, ce qui est

proche de l'écart observé expérimentalement. D'autre part, ce pic continue de croître bien que le pic des états de surface sur le spectre Si $2p$ correspondant ait complètement disparu. Enfin, il disparaît après réchauffement de la surface à 300 K (figure 7.6). Ces trois observations confirment l'hypothèse de l'existence d'une phase physisorbée.

Dans le cas du TMEDA adsorbé à 300 K, le spectre présente une structure unique à 401,9 eV. Elle peut être attribuée, comme dans le cas de l'EDA, à une liaison Si–N dative. La présence d'un pic unique indique que tous les atomes d'azote ont un environnement chimique similaire. De plus, les calculs montrent que si la molécule se lie en mode datif à la surface, par une seule de ses fonctions amines, un pic correspondant à un atome d'azote issu de la fonction pendante devrait apparaître $\sim 1,6$ eV vers les basses énergies de liaison comparativement à l'atome lié à la surface ; aucun pic n'est présent vers 400,6 eV sur le spectre. Le TMEDA s'adsorbe donc en mode datif sur la surface par ses deux fonctions amines.

Spectres C 1s

Le spectre XPS du niveau de cœur C 1s, dans le cas de l'adsorption du TMEDA sur le silicium est présenté sur la figure 7.7. Les conditions expérimentales sont décrites dans le paragraphe précédent.

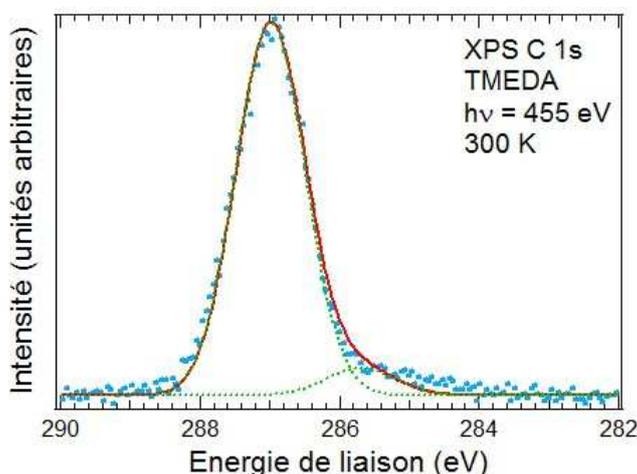


FIGURE 7.7 – Spectres de photoémission du niveau de cœur C 1s du TMEDA adsorbé sur une surface Si(001) à 300 K, à saturation.

Un pic unique est présent sur le spectre à 286,9 eV. En supposant que la molécule s'adsorbe en mode datif par ses deux fonctions amines, tous les atomes de carbone possèdent un environnement chimique sensiblement identique, confirmant la présence d'un pic unique.

Dans le cas d'un mode d'adsorption dissociatif, les PI C 1s calculés dans le cas de l'EDA sont trouvés à $291,30 \pm 0,10$ eV, proches de ceux du TMEDA ($291,05 \pm 0,20$ eV). Le spectre XPS de l'EDA à 300 K (figure 7.4 (b)) indique que la contribution de ces espèces apparaît à 286,0 eV. Si les fonctions amines du TMEDA se dissociaient sur la surface, un pic devrait apparaître vers 286 eV ; aucune structure n'apparaît à cette énergie. En revanche, si l'on compare le mode datif au mode dissociatif dans le cas du TMEDA, les calculs révèlent un déplacement de ~ 1 eV ; ceci permet d'assigner le pic à 287,0 eV à la présence d'espèces issues d'un mode datif.

Dans le cas de l'EDA, les calculs DFT montrent que les PI varient de ~ 1 ou ~ 2 eV vers les hautes énergies de liaison, selon le nombre de liaisons datives impliquées dans le mode d'adsorption, par rapport à l'espèce dissociée. Malheureusement, l'interprétation des spectres expérimentaux enregistrés à 120 K (non présentés dans la thèse) est difficile en raison de la forte contribution des espèces physisorbées, masquant la présence de pics associés à une liaison dative. Si la molécule s'adsorbe en mode datif par l'une ou par ses deux fonctions amines un pic apparaîtrait respectivement vers 287 ou 288 eV sur le spectre C 1s.

7.2.2 Caractérisation par STM

Des images STM de la surface de silicium Si(001) exposée à l'EDA, ont été obtenues à 300 K, pour de très faibles taux de recouvrement moléculaires. La figure 7.8 (a) montre l'évolution de la topologie entre la surface propre et celle après ajout d'une faible dose nominale d'EDA. Des images à haute résolution sont présentées sur la figure 7.8 (b), en différents endroits de la surface.

Les molécules sont caractérisées par deux taches brillantes reliées par une structure peu brillante, placées entre deux dimères adjacents de deux rangées voisines. Ces sites, nommés cross-trench (au-dessus de la tranchée), sont clairement visibles sur les images STM des états occupés, présentées sur la figure 7.8. L'empreinte de la molécule est observée comme deux protubérances, qui apparaissent plus hautes que les dimères inoccupés adjacents. L'attache de la molécule au-dessus d'une tranchée par les deux fonctions amines, pour de faibles taux de recouvrement, peut résulter de plusieurs modes d'adsorption, présentés sur la figure 7.9 : soit elle s'adsorbe par un mode d'adsorption datif (figure 7.9 (a)), soit par un mode dissociatif (figure 7.9 (b)), ou enfin par un mode d'adsorption "mixte" pour lequel la molécule se lie en mode datif par une de ses fonctions amines et crée une liaison covalente après rupture d'une liaison N-H pour sa seconde fonction amine (figure 7.9 (c)). Cette dernière possibilité est éliminée, en raison de la symétrie de l'empreinte moléculaire sur les images STM.

Aucun spectre XPS du niveau de cœur N 1s n'a été enregistré dans des conditions similaires à celles de l'étude d'images STM. La détermination du type de liaison (datif/covalent) engagée dans l'adsorption de l'EDA sur la surface, observée sur les images STM, reste spéculative.

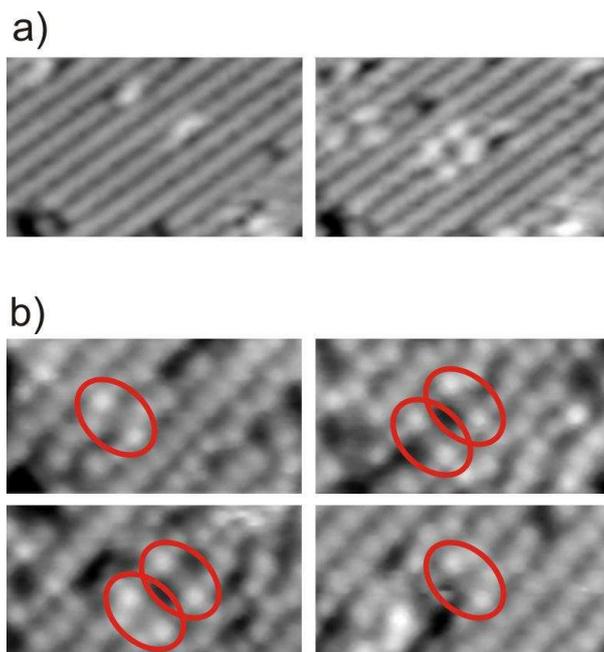


FIGURE 7.8 – Images STM des états occupés, d’une surface $\text{Si}(001)$ à température ambiante. (a) L’image de gauche représente la surface vierge de silicium, et celle de droite est prise après exposition de la surface à $0,06 \text{ L}$ d’EDA (la taille de l’image est de $100 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$, la tension de $V_b = -2,9 \text{ V}$). (b) Images STM à haute résolution, obtenues après exposition de la surface $\text{Si}(001)$ propre à une dose de $0,08 \text{ L}$ (la taille de l’image est de $60 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$, la tension de $V_b = -3.5 \text{ V}$).

Néanmoins, des comparaisons peuvent être faites avec des images STM de l’ammoniac sur $\text{Si}(001)$ en liaison dative et covalente [81]. Ces images montrent que lorsque la molécule se dissocie, formant des fragments NH_2 et H adsorbés sur un même dimère, les dimères recouverts apparaissent plus sombres que ceux qui n’ont pas réagi, lorsque la tension appliquée est négative. Une telle observation n’est pas faite sur nos images STM, laissant des doutes quant à l’existence de liaisons covalentes. En revanche, lorsque l’ammoniac à 65 K [81], ou l’acrylonitrile à 300 K [9], s’adsorbe par liaison dative sur un dimère, l’atome de silicium du dimère qui n’a pas réagi adopte une position haute, chargé en électrons. Cet atome est caractérisé par une protubérance brillante. Adaptant ces résultats à notre étude, l’adsorption de l’EDA en mode datif par ses deux fonctions amines au-dessus d’une tranchée (figure 7.9 (a)) ferait apparaître deux taches brillantes de part et d’autre de cette structure, en raison des atomes de silicium des dimères qui n’ont pas réagi. Des représentations de la densité électronique de l’orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) dans le cas d’un mode d’adsorption datif et d’un mode dissociatif, sont présentées sur la figure 7.10 (a) et (b) respectivement.

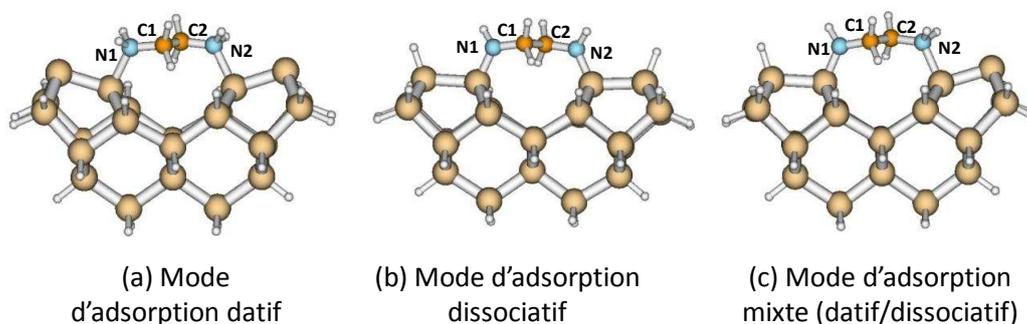


FIGURE 7.9 – Géométries d'adsorption de l'EDA sur la surface Si(001), résultant de calculs DFT d'optimisation sur un cluster $Si_{23}H_{24}$. La molécule s'adsorbe par ses deux fonctions amines au-dessus d'une tranchée (a) en mode datif (b) en mode dissociatif (c) par voie dissociative pour l'une des fonctions amines et par liaison dative pour la seconde.

Pour un mode d'adsorption datif (figure 7.10 (a)), on observe une très forte densité électronique sur les atomes de silicium externes des dimères, à cause de leurs liaisons pendantes, qui peuvent apparaître comme deux protrusions brillantes sur des images STM des états occupés. En revanche, la densité électronique de la HOMO du modèle purement dissociatif, présente une forte densité tout le long de la molécule. Dans ce cas, l'empreinte de la molécule sur la surface conduirait plutôt à un "trait" brillant, reliant deux dimères de silicium de rangées consécutives. Ceci ne permet pas d'expliquer la présence de deux points brillants sur les images STM, et ce mode d'adsorption peut donc être éliminé.

L'analyse des images de la figure 7.8 (b), permet de constater que deux molécules adsorbées au-dessus d'une même tranchée laissent entre elles une ligne de dimères. Ceci peut s'expliquer par un effet de répulsion entre les deux adsorbats, dû à une gêne stérique. Une étude, menée par Widjadja *et al* sur l'adsorption de l'ammoniac sur Si(001) [89], montre que la chimisorption d'une première molécule entraîne un transfert de charges à travers le substrat, qui se localise sur les dimères de silicium adjacents, empêchant l'adsorption d'une autre molécule sur ces sites. Dans le cas de l'EDA, si une molécule s'adsorbe sur un site "cross-trench", les deux sites faiblement réactifs, situés de part et d'autre de ce premier, sont piégés ("poisons" est le terme utilisé par les auteurs), empêchant l'adsorption de molécules sur ces sites. Ainsi, pour de très faibles taux de couverture, la molécule d'EDA s'adsorbe-t-elle par ses deux fonctions amines en mode datif sur la surface Si(001) à 300 K.

Comparons maintenant ces images STM aux spectres XPS Si 2*p* présentés sur la figure 7.1, pour une dose nominale de 0,05 L. Si la composante positionnée à +0,7 eV est induite par la présence d'une liaison dative, elle ne diffère pas de celle issue d'un mode dissociatif. Ce pic ne permet pas de distinguer une liaison Si–N dative d'une liaison Si–N covalente.

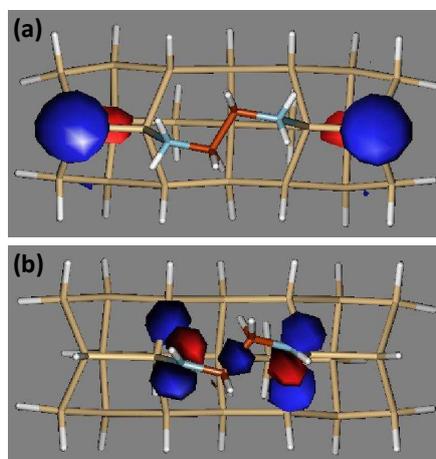


FIGURE 7.10 – Densité électronique de la HOMO dans le cas d’une adsorption de la molécule par ses deux fonctions amines au-dessus de la tranchée (a) dans le mode datif (modèle (a) de la figure 7.9) et (b) dans le mode dissociatif (modèle (b) de la figure 7.9).

7.3 Organisation de la surface

Dans le cas de l’EDA et du DAB, les spectres XPS montrent que le taux de recouvrement de la surface Si(001) correspond à $\sim 0,5$ MC, soit une molécule pour deux dimères de silicium. Nous allons voir dans cette section, si un ordre bidimensionnel est envisageable pour ces molécules greffées sur Si(001)- 2×1 , à haut taux de recouvrement.

7.3.1 Cas de l’EDA

En se basant sur les résultats présentés ci-dessus, la saturation de la surface Si(001), reconstruite 2×1 , conduit à un taux de couverture d’un atome d’azote par dimère, et à la disparition totale des états de surface. La plupart des molécules adopte une géométrie d’adsorption par leurs deux fonctions amines. Tous les modes d’adsorption présentés sur la figure 7.9 peuvent amener à ce taux de couverture. Un autre mode d’adsorption, non présenté sur la figure 7.9, pourrait aussi mener à ce taux : l’adsorption de l’EDA par ses deux fonctions amines sur deux dimères adjacents d’une même rangée. Mais les images STM, pour des faibles taux de couverture, indiquent que l’adsorption de la molécule se fait au-dessus d’une tranchée, en créant deux liaisons datives (figure 7.9 (a)). En revanche, pour un haut taux de couverture, les spectres XPS, des figures 7.3 (b) et 7.4 (b), montrent que le mode d’adsorption est dissociatif. Si nous supposons que le mode d’adsorption “cross-trench” est toujours adopté, pour un mode d’adsorption dissociatif (figure 7.9 (b)), des motifs $p(4\times 1)$ et $c(4\times 2)$ pourraient se former. Ces motifs sont

présentés sur la figure 7.11.

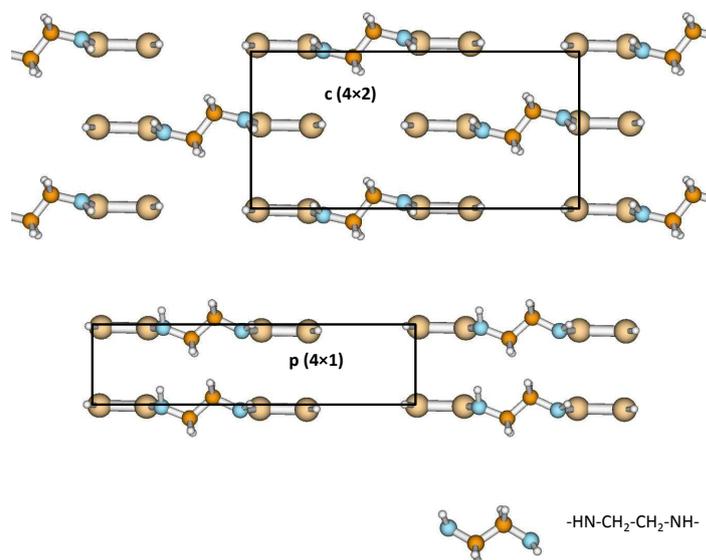


FIGURE 7.11 – Représentation de deux motifs possibles $p(4 \times 1)$ et $c(4 \times 2)$ lorsque la molécule s'adsorbe par ses deux fonctions amines au-dessus d'une tranchée en mode dissociatif, pour de hauts taux de couverture.

Etude à 120 K

A 120 K, la surface Si(001) propre présente une asymétrisation statique des dimères, avec une alternance des inclinaisons en antiphase le long de la rangée et perpendiculairement à celle-ci, créant un motif $c(4 \times 2)$ [2]. En se basant sur un aspect cinétique, ces dimères asymétriques sont favorables à des réactions acido-basiques. Il a été montré par des calculs DFT dans le cas de l'ammoniac sur Si(001) [79], que le chemin énergétique entre la molécule en phase gaz et l'adsorption moléculaire (liaison dative) ne présente pas de barrière d'énergie, due à l'hybridation entre le doublet non-liant de l'azote et le silicium pauvre en électron, très favorable énergétiquement. D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption moléculaire de l'EDA devrait adopter la configuration la plus basse en énergie, c'est à dire la $c(4 \times 2)$, qui minimise les interactions répulsives entre deux molécules adsorbées. Comme dans le cas général des amines, l'adsorption de l'EDA se fait en deux étapes : adsorption de la molécule en liaison dative (précurseur moléculaire) et dissociation de cette molécule via la rupture de liaisons N–H. Des études théoriques ont montré que pour de faibles températures, l'état précurseur ne se désorbe pas, ne migre pas sur des sites adjacents dans le cas de l'ammoniac [77] et que la majeure partie des molécules ne se dissocie pas avant d'avoir atteint la saturation de la surface dans le cas du

méthylamine [95]. Les espèces liées en mode datif à la surface ont un temps de vie suffisamment long pour être détectées dans des quantités significatives sur des spectres XPS du niveau de cœur N 1s, même pour de hauts taux de couverture, comme nous l'avons constaté sur le spectre du niveau N 1s de l'EDA adsorbé sur Si(001) à 120 K (figure 7.6 (a)). Les aspects thermodynamiques et cinétiques conduisent à la même conclusion : les molécules d'EDA adsorbées adopteraient la configuration la plus stable, le motif $c(4 \times 2)$, et se dissocieraient lentement par un mécanisme que nous analyserons dans le chapitre suivant.

Etude à 300 K

A 300 K, la surface ne présente pas de motif $c(4 \times 2)$, en raison des oscillations dynamiques des dimères. L'alternance de l'inclinaison des dimères est de l'ordre de la picoseconde. A cette température, les précurseurs moléculaires ont un temps de vie court, et ne peuvent pas être détectés par XPS. Comme l'énergie d'adsorption, dans le cas dissociatif, est grande (estimée deux fois plus grande que pour une liaison dative, dans le cas de l'ammoniac [79] et du méthylamine [95]), l'organisation des molécules adsorbées devrait être contrôlée plutôt par l'aspect cinétique que thermodynamique. En raison de la désorganisation de la surface propre à 300 K, on pourrait s'attendre à de nombreux modes d'adsorption par une seule fonction amine, coexistant avec un petit nombre localisé de motifs $p(4 \times 1)$ et $c(4 \times 2)$, lié à des adsorptions moléculaires par les deux fonctions amines. Or les spectres XPS montrent que ces derniers modes d'adsorption sont majoritaires à saturation. De plus, l'adsorption de la molécule à 120 K, suivie d'un réchauffement à 300 K, présente un taux de couverture identique à celui d'une adsorption à 300 K. Ceci suggère que l'adsorption à 300 K est également ordonnée. On peut supposer que des îlots de molécules, adsorbées par leurs deux fonctions amines en mode dissociatif, forment des domaines élargis où le motif initial est reproduit.

En supposant avoir un temps de vie suffisamment long à 300 K pour adopter une configuration d'énergie minimale, le précurseur moléculaire devrait garder sa géométrie d'adsorption "cross-trench" lors de la dissociation. Quel est le mécanisme qui permet de passer du mode d'adsorption datif (figure 7.9 (a)) en dissociatif (figure 7.9 (b)) ? La géométrie du modèle (b) n'est pas favorable pour transférer un atome d'hydrogène sur le même dimère, puisque la liaison N–H n'est pas orientée vers l'atome de silicium en position haute, et que la rotation de la liaison Si–N est bloquée dans le cas d'une adsorption bidentate au-dessus d'une tranchée. En revanche, les atomes d'hydrogène sont bien positionnés pour être transférés sur les dimères adjacents de la même rangée.

Zgierski *et al* [105] ont étudié la rupture de deux liaisons N–H, issues de deux molécules d'ammoniac adsorbées sur la surface Si(001), en mode zig-zag (cf. chapitre 5). Ils ont montré que le transfert d'un atome d'hydrogène entre deux dimères adjacents est plus favorable qu'un

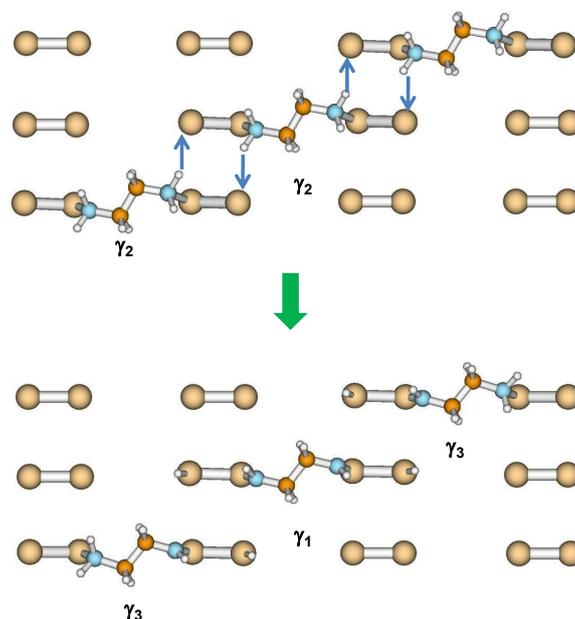


FIGURE 7.12 – Représentation schématique du mécanisme coopératif du mode datif en mode dissociatif.

transfert au sein d'un même dimère. De plus, lorsque deux molécules sont adsorbées, le transfert de l'atome H, d'une des deux molécules, est accéléré de deux ordres de grandeur (à 300 K), comparativement au cas de la molécule isolée. Le transfert de l'atome H de la seconde molécule est quant à lui accéléré de quatre ordres de grandeur par rapport au précédent transfert. Cet effet auto-catalytique pourrait être confirmé par des images STM prises par Hossain *et al.* [81], sur lesquelles ils observent que la molécule d'ammoniac se fixe préférentiellement à côté d'un dimère déjà occupé (voir la figure 5.2 du chapitre 5 et les commentaires liés). En s'inspirant de ces résultats, un mécanisme de dissociation est présenté sur la figure 7.12, favorable à un motif $c(4 \times 2)$. Ce mécanisme conduit à un mélange des modèles (b) et (c) de la figure 7.9. Pour un motif $p(4 \times 1)$, le transfert de l'atome H sur un même dimère est le seul cas envisageable. En effet, le transfert de l'atome d'hydrogène sur le site voisin (comme présenté sur la figure 7.12) n'est pas possible puisqu'une molécule d'EDA l'occupe déjà. Le modèle présentant le motif $c(4 \times 2)$ devrait donc être le plus favorable pour l'obtention d'un tel taux de couverture.

7.3.2 Cas du DAB

Le cas du DAB sur Si(001) s'avère plus complexe. Cette molécule a une chaîne aliphatique de 4 atomes de carbone. Il est difficilement envisageable que cette molécule s'adsorbe par ses deux

fonctions amines entre deux dimères adjacents de deux rangées voisines, sans subir de fortes contraintes sur sa chaîne carbonée. Une optimisation de géométrie, sur un cluster de silicium $\text{Si}_{23}\text{H}_{24}$, a été faite dans le cas d'un mode purement dissociatif, identifié sur les spectres XPS des niveaux N 1s (figure 7.3 (a)) et C 1s (figure 7.4 (a)). Cette optimisation montre l'existence possible d'une liaison hydrogène entre les deux fonctions amines, présentée sur la figure 7.13 (a), qui stabilise ce mode d'adsorption. La distance entre les deux atomes d'azote est de 3,169 Å, celle de la liaison hydrogène de 2,238 Å. Dans ce cas, les deux atomes d'azote ne sont plus équivalents chimiquement : on doit distinguer un atome accepteur et un atome donneur de la liaison hydrogène, notés respectivement N1 et N2 sur la figure 7.13 (a). Les calculs montrent que cette liaison hydrogène génère une différence de PI de 0,9 eV, avec un PI de 402,87 eV pour l'atome donneur et de 403,75 eV pour l'atome accepteur. Des différences de PI dans le cas de liaisons hydrogènes ont déjà été calculées pour des dimères d'eau [87], pour des surfaces de Si(001) recouvertes d'eau [87], et pour des fragments NH_2 lors d'une adsorption de l'ammoniac sur la surface Si(001) (présenté dans le chapitre 5). Dans ce dernier cas, la distance entre les deux atomes d'azote est de 3,55 Å, celle de la liaison hydrogène de 2,69 Å. La différence de PI décroît lorsque la longueur de la liaison hydrogène diminue. Plusieurs remarques s'imposent : (i) en laissant la position des atomes libres du substrat lors de l'optimisation, le cluster $\text{Si}_{23}\text{H}_{24}$ est flexible [14] ; (ii) après optimisation de la géométrie du cluster et de l'adsorbat, le cluster se plie légèrement, réduisant la distance Si–Si entre deux atomes de deux rangées différentes à 4,936 Å, au lieu de 5,54 Å normalement observés. En utilisant des clusters plus rigides (comme ceux utilisés pour des calculs périodiques), la distance N1–N2 pourrait être plus grande, diminuant ainsi la différence de PI entre ces deux atomes. Nous avons vu que le spectre XPS du niveau de cœur N 1s, présenté sur la figure 7.3 (a), présente un pic unique, non compatible avec l'existence des deux atomes d'azote, éliminant ainsi la présence d'une liaison hydrogène. Par conséquent, dans le cas du DAB, l'adsorption de la molécule par ses deux fonctions amines au-dessus d'une tranchée n'est pas envisageable. En revanche, la molécule pourrait s'adsorber en diagonale au-dessus d'une tranchée ; ce mode d'adsorption est présenté sur la figure 7.13 (b).

La distance entre les deux atomes d'azote dans le cas de la molécule isolée est de 6,41 Å, ce qui est proche de la distance entre les deux atomes de silicium, en position diagonale au-dessus de la tranchée (de l'ordre de $\sim 6,5$ Å). Cependant, les calculs DFT d'une telle géométrie nécessiteraient l'utilisation d'un cluster $\text{Si}_{39}\text{H}_{34}$, demandant un temps de calcul important. Une optimisation de géométrie du DAB adsorbée en mode dissociatif par ses deux fonctions amines, en diagonale au-dessus de la tranchée, sur un cluster $\text{Si}_{130}\text{H}_{80}$, a été faite par un calcul AM1 (Austin Model 1) semi-empirique. Une partie de ce cluster est présentée sur la figure 7.13 (b), après optimisation de la géométrie. La distance N1–N2, d'environ 6,1 Å selon ces calculs, est si grande qu'aucune liaison hydrogène ne peut se former. Ainsi les deux atomes d'azote possèdent

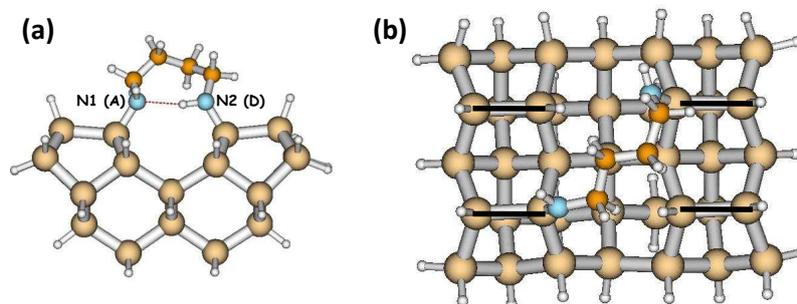


FIGURE 7.13 – Géométries d'adsorption du DAB sur une surface de Si(001), (a) optimisée en DFT dans le cas de l'adsorption de cette molécule par ses deux fonctions amines au-dessus d'une tranchée en mode dissociatif, (b) adsorbée par ses deux fonctions amines en diagonale au-dessus de la tranchée, en mode dissociatif, sur un cluster $\text{Si}_{130}\text{H}_{80}$, après optimisation de la géométrie en AM1.

un environnement chimique équivalent, comme observé sur le spectre XPS.

Le mode d'adsorption pour de faibles taux de recouvrement peut s'expliquer par ce mode d'adsorption. Néanmoins, le fait que le DAB ait un taux de recouvrement d'une molécule pour deux dimères de silicium, à saturation, reste surprenant. Des images STM permettraient certainement de suivre l'évolution de ce mode d'adsorption et de comprendre comment un tel taux peut être atteint à saturation.

7.4 Conclusion

De façon générale, les amines peuvent s'adsorber par voie dative ou dissociative sur la surface Si(001)- 2×1 . Nous avons mis en évidence par photoémission, les signatures spectroscopiques de diamines adsorbées sur cette surface, par liaison dative et/ou covalente. Ces signatures, similaires pour ces trois molécules, sont résumées dans le tableau 7.1.

De nombreuses informations ont pu être déduites des spectres de photoémission des niveaux de cœur Si 2p, N 1s et C 1s, combinés aux calculs de PI, présentés dans le chapitre 6. L'EDA et DAB s'adsorbent à 300 K majoritairement par leurs deux fonctions amines, conduisant à un taux de recouvrement de 0,5 MC. En revanche, pour de faibles températures (120 K), la molécule d'EDA se chimisorbe également par voie dative.

Les images STM, prises à 300 K pour de faibles taux de recouvrement, montrent que l'EDA s'adsorbe par voie dative sur la surface Si(001), par ses deux fonctions amines au-dessus de la tranchée. L'existence d'une telle liaison dans le cas d'une amine primaire n'avait pas encore été observée expérimentalement.

Les aspects cinétiques et thermodynamiques prédisent, dans le cas de l'EDA, que le motif de

Niveau de cœur	Energie de liaison	Attribution
Si $2p_{3/2}$	0,0	Composante du volume
Si $2p_{3/2}$	-0,5	Etats de surface (surface propre)
Si $2p_{3/2}$	-0,8	Nouveaux états de surface (surface recouverte de TMEDA)
Si $2p_{3/2}$	+0,7	Liaison Si–N covalente ou dative
N $1s$	398,6 - 398,7	Si–N covalente
N $1s$	399,7 - 400,0	N d'une amine pendante
N $1s$	402,0 - 402,1	Si–N dative
C $1s$	284,1	Liaison Si–C
C $1s$	285,2	C internes de l'espèce Si–NH–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –NH–Si
C $1s$	284,1	Si–NH–C
C $1s$	284,1	Si–NH ₂ –C

TABLEAU 7.1 – Tableau récapitulatif des valeurs expérimentales des énergies de liaison (en eV) des espèces issues d'un mode dissociatif et d'un mode datif. Pour le niveau Si $2p_{3/2}$ la composante du volume est positionnée à l'origine des énergies de liaison. En revanche, pour les niveaux C $1s$ et N $1s$, leurs énergies de liaison sont référencées par rapport à la composante du volume Si $2p_{3/2}$, placée à 99,5 eV.

surface c(4×2) serait le plus favorable pour l'obtention d'un taux de couverture de 0,5 MC. Le cas du DAB reste néanmoins plus compliqué. La longueur de sa chaîne aliphatique, ne lui permet pas de s'adsorber sur les mêmes sites que l'EDA. Une étude STM permettrait de déterminer le mode d'adsorption du DAB et de comprendre comment un tel taux peut être atteint.

L'étude du TMEDA n'a été que brièvement discutée, mais a permis de mettre en évidence, de façon claire, les signatures XPS d'une liaison dative. Les modes d'adsorption et le comportement de cette molécule sur la surface Si(001) sont complexes et sont largement analysés dans le chapitre suivant.

Chapitre 8

Evolution de la liaison chimique, effet de dose : le TMEDA sur Si(001)

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence les signatures spectroscopiques des liaisons Si–N dative et covalente dans le cas de l'EDA, du DAB et du TMEDA, adsorbés sur la surface Si(001)-2×1. Pour ces trois molécules, la position des pics est similaire pour un même type de liaison. Néanmoins, l'adsorption du TMEDA sur cette surface, se révèle plus complexe. Contrairement aux diamines primaires (l'EDA et le DAB), le TMEDA, étant une diamine tertiaire, est susceptible de générer à 300 K, à la fois des modes d'adsorption datif et dissociatif sur la surface.

Nous présentons, dans ce chapitre, l'effet de la dose nominale et de l'irradiation de la surface au rayonnement synchrotron sur les modes d'adsorption du TMEDA sur Si(001).

8.1 Evolution de la liaison chimique, effet de la dose

8.1.1 Analyse d'un dosage séquentiel

Les données expérimentales présentées dans cette section ont été obtenues sur la ligne de lumière BACH (ELETTRA, Trieste, Italie). La surface propre Si(001) a été exposée à plusieurs doses successives de TMEDA. Entre chaque dosage, les spectres XPS des niveaux de cœur N 1s, C 1s et Si 2p ont été enregistrés, avec un courant échantillon mesuré de 0,1 nA, pour une surface éclairée de (300×300) μm^2 . Dans ces conditions, la décomposition moléculaire est très faible, comme nous le montrerons ultérieurement. A 300 K, les pressions de dosages étaient de 10^{-8} mbar pour les doses inférieures ou égales à 3,5 L puis 10^{-7} mbar au-dessus. Le faisceau était en incidence normale sur la surface, et l'angle d'émission des photoélectrons de 60° par rapport à la normale de la surface.

Etude XPS des niveaux C 1s et N 1s

Afin de pouvoir quantifier les espèces présentes sur la surface, les spectres du niveau N 1s ont été enregistrés à une énergie cinétique proche de celle du pic Auger Si LVV, afin de normaliser l'intensité (cf. chapitre 1). La quantité d'azote du TMEDA sur Si(001) est comparée à celle de l'ammoniac sur Si(001), considérant un taux de recouvrement de ce modèle de 0,5 monocouche (MC) à saturation, soit d'une molécule par dimère (cf. chapitre 5). Le taux de recouvrement de l'atome d'azote ($\theta(N)$), pour une dose de 0,7 L de TMEDA, est estimé à 0,23 MC. Au-delà de 1,2 L, la saturation de la surface est atteinte et le taux de recouvrement est estimé à 0,32 MC. A saturation, il est plus faible que celui de l'EDA (0,5 MC, cf. chapitre 7). Ceci peut s'expliquer par la gêne stérique entre deux molécules de TMEDA adsorbées sur la surface, générée par les groupements méthyles portés par les fonctions amines. En revanche, le taux de recouvrement est proche de celui de la molécule TMA, amine tertiaire monofonctionnelle, sur Si(001) ($\theta(N)=0,25$ MC) [15, 18]. Des images STM montrent que, lorsqu'une molécule de TMA s'adsorbe sur un dimère, les sites adjacents restent fréquemment inoccupés [18], induisant un taux de recouvrement d'une molécule pour deux dimères.

Les spectres de photoémission des niveaux de cœur N 1s et C 1s, obtenus pour $h\nu=455$ eV, sont respectivement présentés sur la figure 8.1 (a) et (b).

A 0,7 L, le spectre de photoémission N 1s, présente une composante principale à 401,9 eV avec un poids spectral de 84%. Sa largeur à mi hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) est de 1,0 eV. Sur le spectre C 1s, une composante principale est également observée à 286,9 eV. Dans le chapitre précédent, ces espèces ont été attribuées à des molécules adsorbées en mode datif. La présence d'un pic quasi unique indique que les atomes d'azote ont un environnement chimique équivalent. Par conséquent, nous pouvons supposer que les molécules s'adsorbent majoritairement en mode datif par leurs deux fonctions amines. Le taux de recouvrement de $\theta(N)=0,23$ MC correspond à une molécule pour quatre dimères de silicium.

Les spectres d'une surface équivalente, laissée sous ultra-haut vide ($\sim 10^{-10}$ mbar) pendant 3 heures, à l'abri d'irradiation et enregistré dans des conditions similaires, montrent qu'aucune évolution du mode d'adsorption n'est observée. Le mode datif est donc stable sous ultra-haut vide.

Les spectres N 1s, associés aux doses de 3,5, 35 et 800 L, peuvent être ajustés par quatre fonctions gaussiennes à 398,8, 399,8, 400,4 et 401,9 eV (FWHM=1,0 eV). La composante à 401,9 eV, associée à une liaison Si–N dative, est toujours présente sur ces trois spectres. La structure, située à 398,8 eV, qui apparaît pour des doses d'exposition supérieures à 3,5 L, est proche en énergie de celle attribuée à une liaison Si–N covalente dans le cas de l'EDA. Les

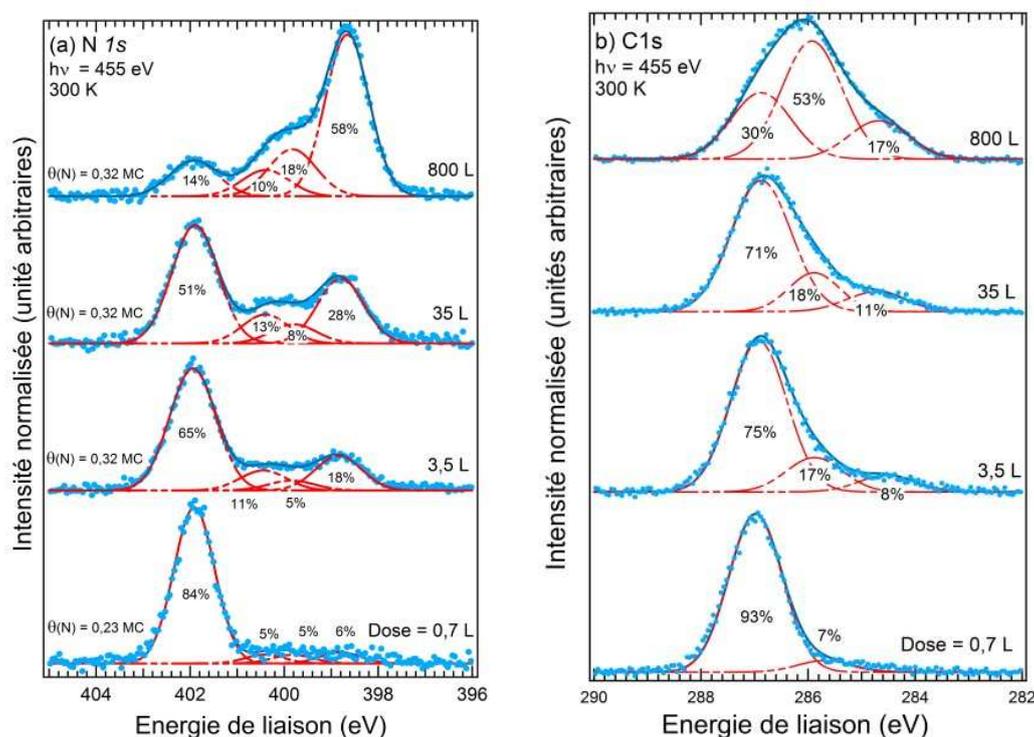


FIGURE 8.1 – Spectres XPS du niveau $N\ 1s$ (a) et $C\ 1s$ (b) d'une surface $Si(001)$ exposée à différentes doses successives de TMEDA (0,7, 3,5, 35 et 800 L).

calculs DFT (cf. chapitre 6) montrent que la différence de potentiel d'ionisation (PI) $N\ 1s$ entre un atome lié par voie dative et par voie dissociative est de $-3,15$ eV. Ce pic peut ainsi être assigné à une espèce $Si-NH_2-C$. Les structures à 399,8 et 400,4 eV apparaissent également pour des doses d'exposition supérieures à 3,5 L. Comme dans le cas de l'EDA, il est possible que la molécule s'adsorbe sur la surface par une seule de ses fonctions amines. L'atome d'azote pendant, issu de la fonction amine qui n'a pas réagi, doit alors avoir une signature spectroscopique différente de celles des atomes impliqués dans une liaison $Si-N$ dative ou covalente. Les calculs DFT précisent que le PI d'un atome d'azote pendant, issu d'une molécule adsorbée par un mode dissociatif ou datif, augmente respectivement de 0,90 et 1,56 eV, par rapport au PI de l'atome d'azote lié en mode dissociatif. Les pics à 400,4 et 399,8 eV peuvent donc être attribués à des fonctions amines pendantes, de molécules adsorbées respectivement en mode datif et dissociatif. Lorsque la dose d'exposition augmente, la composante $N\ 1s$ associée au mode datif (401,9 eV) diminue majoritairement au profit des autres modes. La proportion de chaque espèce sur la surface est présentée dans le tableau 8.1.

Les modes d'adsorption évoluent avec l'augmentation de la dose d'exposition. Les espèces

Dose (L)	Mode dissociatif	Mode dissociatif	Mode datif	Mode datif
	2 fonctions amines	1 fonction amine	1 fonction amine	2 fonctions amines
3,5	14%	10%	22%	54%
35	20%	16%	26%	38%
800	40%	36%	20%	4%

TABLEAU 8.1 – Proportion des modes d'adsorption (molécules adsorbées en mode datif ou dissociatif, par une ou deux de leurs fonctions amines) pour des doses nominales de 0,7, 3,5, 35 et 800 L.

initiales, principalement adsorbées par leurs deux fonctions amines en mode datif, ont tendance à se dissocier sur la surface en rompant une liaison N–C. Elles ne représentent plus que 4% pour une dose d'exposition de 800 L. Entre 3,5 et 800 L, la surface est saturée ; la quantité de chaque élément (N et C) reste constante. L'évolution des modes d'adsorption est donc uniquement liée à l'augmentation de la dose nominale. Il est également intéressant de noter que pour une dose de 800 L, 56% des molécules sont adsorbées par une seule fonction amine (en mode datif ou dissociatif). L'effet de la dose génère donc la dissociation de molécules mais également une désorption partielle de certaines molécules, qui se lient alors à la surface par une seule fonction amine.

La présence de nombreux atomes de carbone dans la molécule rend la décomposition des spectres C 1s complexe. Nous les avons décomposés par trois fonctions gaussiennes, situées à 286,9, 285,9 et 284,7 eV, avec une FWHM de 1,3 eV. La composante à 286,9 eV apparaît majoritaire pour les doses d'exposition de 0,7, 3,5 et 35 L, pour lesquels nous avons principalement une adsorption en mode datif. Nous l'attribuons logiquement à une espèce Si–NH₂–C. La seconde composante à 285,9 eV est proche en énergie de l'espèce Si–NH–C (mode dissociatif), observée dans le cas de l'EDA (cf. chapitre 7). Ceci est confirmé par les calculs DFT qui donnent des PI C 1s inférieurs de ~ 1 eV par rapport au mode datif. La contribution à 284,7 eV est associée à une espèce Si–CH₃. Le PI calculé pour une telle espèce est effectivement inférieur de ~ 2 eV par rapport à une espèce dative. L'étalement des PI des C 1s, des différents atomes de carbone composant la molécule, génère un élargissement des pics XPS. Les calculs donnent des PI compris entre 291,67 et 292,34 eV pour un mode datif, et entre 290,85 et 291,24 eV pour un mode dissociatif. Une partie de la contribution des atomes de carbone issus des espèces datives se superpose avec ceux issus du mode dissociatif. Les poids spectraux de l'espèce dative sont alors surestimés et ne coïncident pas parfaitement à ceux présentés sur les spectres N 1s. Le pic à 284,7 eV peut être attribué à la seule contribution d'une liaison Si–CH₃. Néanmoins, les

tendances observées sur les spectres N 1s se retrouvent sur les spectres C 1s. En effet, lorsque l'on augmente la dose nominale, le pic à 286,9 eV (mode datif) diminue au profit de la structure à 285,9 eV (mode dissociatif). Le pic à 284,7 eV (Si-CH₃) augmente également avec la dose d'exposition, confirmant que la molécule se dissocie.

L'analyse des spectres XPS des niveaux C 1s et N 1s, d'une surface Si(001) exposée à plusieurs doses successives de TMEDA, permet de mettre en évidence l'effet de la dose d'exposition sur les modes d'adsorption adoptés par la molécule. Pour de faibles doses, la molécule s'adsorbe principalement par ses deux fonctions amines en mode datif. Lorsque la dose augmente, la molécule se dissocie, entraînant la rupture d'une liaison N-C. On peut également noter que pour de fortes doses, une grande proportion de molécules est adsorbée par une seule de ses fonctions amines.

Etude XPS du niveau Si 2p

Les spectres de photoémission du niveau Si 2p donnent des informations originales sur la structure électronique des amines liées à la surface par une liaison Si-N dative ou covalente, du point de vue du substrat. Les spectres obtenus à $h\nu=175$ eV, pour les mêmes échantillons que ceux présentés dans la section précédente, sont présentés sur la figure 8.2. La composante Si 2p_{3/2} du volume est choisie comme origine des énergies de liaison.

Pour une résolution de 150 meV, le spectre de la surface propre peut être décomposé en quatre structures (FWHM=0,5 eV), à -0,5, 0, 0,2 et 0,9 eV. Les composantes à -0,5, 0 et 0,2 eV sont respectivement attribuées aux états de surface (ODA), à la contribution des atomes de silicium du volume, et à celle de la seconde couche atomique de la surface (cf. chapitre 4). La structure à 0,9 eV peut être attribuée soit à des impuretés, soit à des pertes d'énergie dues à des transitions inter-bandes des états de surface (cf. chapitre 7).

Le spectre obtenu pour une dose de 0,7 L, peut être décomposé en cinq composantes à -0,9, -0,5, 0, 0,3 et 0,9 eV. La FWHM des quatre premières structures est de 0,5 eV et celle de la cinquième de 0,7 eV. Les pics à 0 et -0,5 eV sont toujours attribués aux ODA et à la contribution des atomes de silicium du volume. Le manque d'informations, qui pourraient être apportées par des mesures pour différents angles d'éjection des photoélectrons, ne permet pas d'attribuer de façon certaine le pic à 0,3 eV (noté par la suite structure X) à un type précis d'atomes de silicium. Pour cette dose, nous avons conclu à partir des spectres N 1s et C 1s, que la molécule s'adsorbe majoritairement en mode datif, par ses deux fonctions amines. La structure à 0,9 eV peut être dès lors attribuée à une liaison Si-N dative. Son positionnement en énergie est plus haut que dans le cas d'une liaison Si-N covalente, qui est de +0,7 eV (cf. chapitre 7). Les atomes de silicium impliqués dans une liaison dative sont donc moins

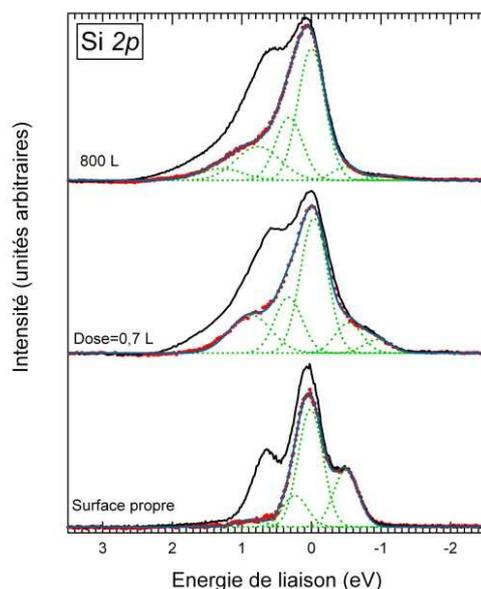


FIGURE 8.2 – Spectres de photoémission, à 300 K, des niveaux Si 2p (ligne noire) Si 2p_{3/2} (points rouges) pour une surface propre et pour des doses de 0,7 et 800 L de TMEDA. Un fond de type Shirley a été soustrait, puis les spectres Si 2p_{3/2} ont été ajustés par des fonctions gaussiennes (lignes pointillées vertes).

chargés négativement que ceux issus du volume. Ceci n'est pas intuitif, puisque le schéma de Lewis suggère que le doublet non-liant de l'atome d'azote est donné au silicium en position basse, lors de la création d'une liaison dative. Des calculs DFT périodiques du triméthylamine (TMA) sur la surface Si(001), montrent que l'adsorption en mode datif du TMA a pour effet de diminuer la charge du dimère impliqué dans la liaison, relativement à un dimère de la surface propre [106].

La structure positionnée vers les basses énergies de liaison (0,5 eV pour la surface propre) est élargie et déplacée vers les basses énergies, lorsque la surface est exposée à 0,7 L de TMEDA. Deux composantes, positionnées à $-0,9$ et $-0,5$ eV (ODA) d'une FWHM=0,5 eV, avec un poids spectral respectif de 5% et 10%, permettent une décomposition satisfaisante du spectre. Ce déplacement vers les basses énergies de liaison suggère qu'une charge électronique est transférée à un atome de silicium de surface en position haute. Le déplacement chimique observé ($-0,9$ eV) peut trouver son origine (i) dans l'atome en position haute du dimère impliqué dans une liaison dative avec une fonction amine [106] (ii) dans l'atome de silicium en position haute des dimères adjacents de la même rangée, qui n'ont pas réagi, également enrichis par un transfert électronique de la molécule adsorbée en mode datif via le substrat. Ceci pourrait être en accord avec les images STM des états inoccupés de la surface Si(001) recouverte de TMA, qui présentent une dépression sur plusieurs dimères autour d'un site d'adsorption [18]. Des calculs

DFT, simulant l'adsorption dative d'une molécule d'ammoniac sur un cluster représentant cinq dimères de surface, montrent également qu'une part de la charge électronique est transférée le long d'une rangée de dimère [89].

Sur une surface propre, les atomes de silicium en position haute du dimère représentent 0,5 MC. Le poids spectral des ODA mesuré représente 27%. A 0,7 L, le taux de recouvrement correspond à une molécule, adsorbée par ses deux fonctions amines, pour quatre dimères de silicium. Dans cette configuration, la surface devrait présenter :

- 0,25 MC d'atomes de silicium en position haute, issus de dimères impliqués dans une liaison dative avec le TMEDA,
- 0,25 MC d'atomes de silicium en position haute, issus de dimères non impliqués dans une réaction avec le TMEDA.

Sur le spectre Si $2p_{3/2}$, d'une surface exposée à 0,7 L de TMEDA, le poids spectral des ODA ($-0,5$ eV) est de 10%, et celui du pic à $-0,9$ eV est de 5%. Ces 15% représentent alors $\sim 0,25$ MC. Le taux de recouvrement attendu de 0,5 MC, correspondant à l'ensemble des atomes de silicium en position haute, n'est donc pas observé. En comparaison, l'éthylène s'adsorbe sur Si(001) sur un dimère, en créant deux liaisons Si-C [107]. Pour une exposition de ~ 1 L, le taux de recouvrement est d'une molécule pour deux dimères. La moitié des dimères n'a donc pas réagi, et les atomes en position haute de ces dimères représentent 0,25 MC. Lors de l'exposition de la surface à l'éthylène, le poids spectral des ODA diminue de moitié, comparativement à celui de la surface propre [102]. Ces atomes de silicium peuvent donc être observés sur un spectre XPS du niveau Si $2p$. Il est alors difficile d'expliquer pourquoi, dans le cas du TMEDA sur Si(001), seulement la moitié des atomes de silicium est observée.

Pour une dose d'exposition de 800 L, le spectre est décomposé en six fonctions gaussiennes : contribution des atomes du volume (0 eV), composante X (0,3 eV), ODA ($-0,5$ eV), contribution des atomes en position haute générés par l'adsorption du TMEDA (0,9 eV) et deux autres structures situées à 0,7 et 1,3 eV. La composante à 0,7 eV peut être assignée à une liaison Si-N covalente, comme dans le cas de l'EDA (cf. chapitre 7) puisque pour cette dose, les spectres N $1s$ et C $1s$ permettent de constater un mode d'adsorption dissociatif majoritaire. La composante à 1,3 eV peut quant à elle être attribuée à la nitruration, de degrés supérieurs (Si^{2+}), issue d'une possible décomposition de la molécule, ou à des pertes énergétiques. Des espèces Si-CH₃ sont formées, lors de la dissociation de la molécule. Cependant, dans la littérature, le positionnement en énergie de la liaison Si-C dépend de la molécule adsorbée. Fink *et al.* montrent que des espèces C_xH_y (C₄H₆, C₃H₄, ...) présentent une composante Si $2p_{3/2}$ située entre +0,2 et +0,3 eV, relativement à la composante du volume [108]. En revanche, l'espèce C₂H₄ présente un pic à $-0,2$ eV de la composante du volume.

8.1.2 Etude de spectres XPS en temps réel

L'étude cinétique de l'adsorption de TMEDA sur la surface de silicium Si(001) a été réalisée par l'acquisition rapide de spectres de photoémission au cours du dosage. Les spectres présentés dans cette section ont été enregistrés sur la ligne de lumière TEMPO, au synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France). Pour cela, les spectres ont été enregistrés en mode statique ("fixed"), pour lequel on impose à l'analyseur d'électrons un potentiel retardateur fixe. La fenêtre d'analyse est déterminée par la zone active du détecteur bidimensionnel, dans la direction des énergies dispersées (la dispersion des énergies représente $\sim 6\%$ de la valeur de l'énergie de passage). L'énergie de passage utilisée étant de 200 eV, la fenêtre d'analyse présente une largeur de 12 eV. Durant cette expérience, les spectres Si 2*p*, C 1*s* et N 1*s* ont été enregistrés à une fréquence inférieure à $\sim 0,1$ Hz, avec des temps d'acquisition respectifs de 0,2, 2 et 3 s. L'énergie de photons était de 530 eV, la pression de dosage de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar et le courant échantillon de 0,25 nA. Pour des doses comprises entre 0 et 2 L, la décomposition moléculaire induite par l'irradiation de la surface est inférieure à 10%, comme nous le verrons ultérieurement. C'est pourquoi, l'analyse détaillée ne sera faite que pour des doses inférieures à 2 L dans cette section. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 8.3, sous forme de carte tridimensionnelle sur laquelle sont reportées l'énergie (abscisses), la dose (ordonnées) et l'intensité (représentée par un code couleur). La dose est directement reliée au temps, puisque $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \times \text{s}$. Ces spectres permettent donc d'établir des correspondances directes entre des doses nominales, les taux de recouvrements fractionnels par les atomes de carbone et d'azote (θ/θ_{max}), les natures chimiques des différents atomes et des informations sur la structure des bandes de surface (courbure de bande (cf. chapitre 4)).

Etude XPS des niveaux C 1*s* et N 1*s*

Sur la carte du niveau N 1*s* (8.3 (a)), un spectre bidimensionnel, obtenu par intégration entre 0 et 6,5 L est superposé. Nous l'avons décomposé par trois fonctions gaussiennes à ~ 402 , $\sim 400,2$ et $\sim 398,8$ eV. Les structures à ~ 402 et $\sim 398,8$ eV sont respectivement attribuées à des fonctions amines liées par voie dative et par voie dissociative (cf. section 8.1.1). Le pic à 400,2 eV est assigné à des fonctions amines pendantes, issues d'un mode datif et/ou dissociatif, en accord avec la section précédente.

Les spectres de photoémission rapides du niveau C 1*s*, ainsi que le spectre d'une dose de 1,2 L, sont similairement présentés sur la figure 8.3 (b). Ce dernier peut être décomposé en trois structures, positionnées à $\sim 284,5$ eV, $\sim 285,6$ et ~ 287 eV, attribuées respectivement à des espèces Si-CH₃, Si-NH₂-C (mode datif) et Si-NH-C (mode dissociatif).

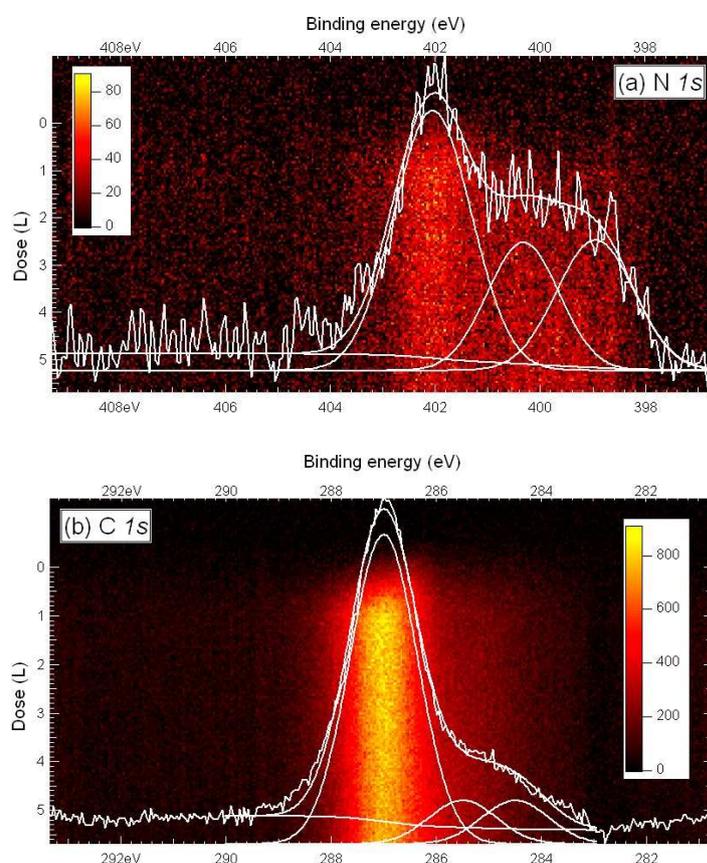


FIGURE 8.3 – Carte tridimensionnelle des spectres XPS, sur laquelle sont présentées l'énergie de liaison (abscisses), la dose (ordonnées) et l'intensité (code couleur). (a) Carte des spectres XPS du niveau N 1s. Un spectre bidimensionnel obtenu par intégration entre 0 et 6,5 L est superposé. (b) Carte des spectres XPS du niveau C 1s. Un spectre bidimensionnel d'une dose de 1,2 L (saturation) est superposé.

Ces cartes tridimensionnelles permettent d'étudier l'évolution des diverses espèces en fonction de la dose nominale. Les courbes représentant les intensités totales par intégration de la fenêtre d'analyse en fonction de la dose sont présentées sur la figure 8.4 pour les niveaux de cœur C 1s et N 1s. Il apparaît que la quantité de TMEDA déposé croît linéairement jusqu'à saturation de la surface à 1,2 L, ce qui représente 0,32 MC. Après saturation, les quantités d'atomes N et C sur la surface restent constantes; la surface ne semble plus évoluer.

Le taux de recouvrement en fonction de la dose, pour l'atome d'azote et celui de carbone, sont présentés sur la figure 8.5. Pour ce faire, des zones d'énergie cinétique (d'une largeur de 0,6 eV) sont centrées sur les composantes clés. L'intensité de ces zones est intégrée en fonction

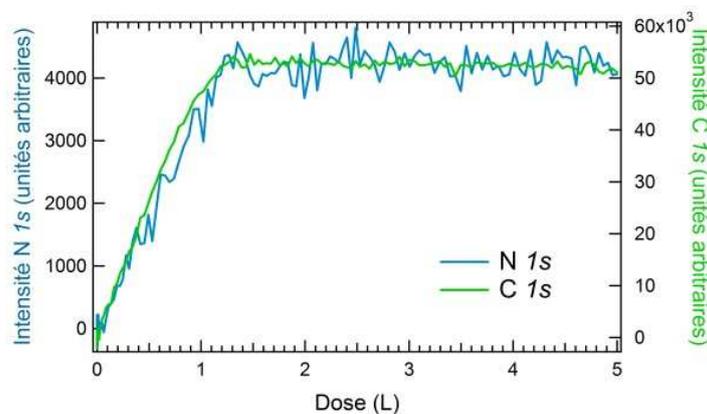


FIGURE 8.4 – Intégration de l'intensité totale des spectres de photoémission rapides des niveaux C 1s et N 1s, en fonction de la dose nominale (L).

de la dose.

Dans le cas du niveau N 1s, les zones sont centrées sur les composantes liées aux espèces adsorbées en mode datif (402 eV) et en mode dissociatif (399 eV). Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure 8.5 (a). L'intégration de dix spectres consécutifs pour chacune des composantes (datif, dissociatif et amines pendantes) est également représentée dans le but de s'affranchir de la statistique et d'obtenir leurs intensités relatives. La composante liée à la liaison dative apparaît dès le début du dosage et augmente jusqu'à une dose de 1,2 L, ce qui correspond à la saturation de la surface par le TMEDA. Elle diminue au-delà de cette dose. En revanche, le faible taux de comptage ne permet pas d'identifier la dose pour laquelle la composante liée au mode dissociatif émerge. Elle augmente néanmoins continuellement jusqu'à 1,2 L, puis continue de croître avec un régime plus lent. Cette évolution est en accord avec une transformation lente du mode datif en mode dissociatif, avec le dosage.

Le rapport signal sur bruit est meilleur pour les spectres du niveau C 1s, permettant de mieux analyser les tendances. Dans le cas du niveau C 1s, les zones sont centrées sur les pics à 287 eV (mode datif) et à 284,4 eV (liaison Si-CH₃). L'intensité de ces pics en fonction de la dose est présentée sur la figure 8.5 (b). Les tendances observées sur cette figure concordent avec celles observées pour l'atome d'azote. Pour des doses supérieures à celle de la saturation (1,2 L), la composante dative commence à décroître au profit de la composante Si-CH₃. Les espèces issues du mode datif et dissociatif se forment dès le début du dosage. Il n'existe pas de dose limite à partir de laquelle le processus de dissociation des molécules débute, comme cela a été suggéré dans le cas du TMA [19].

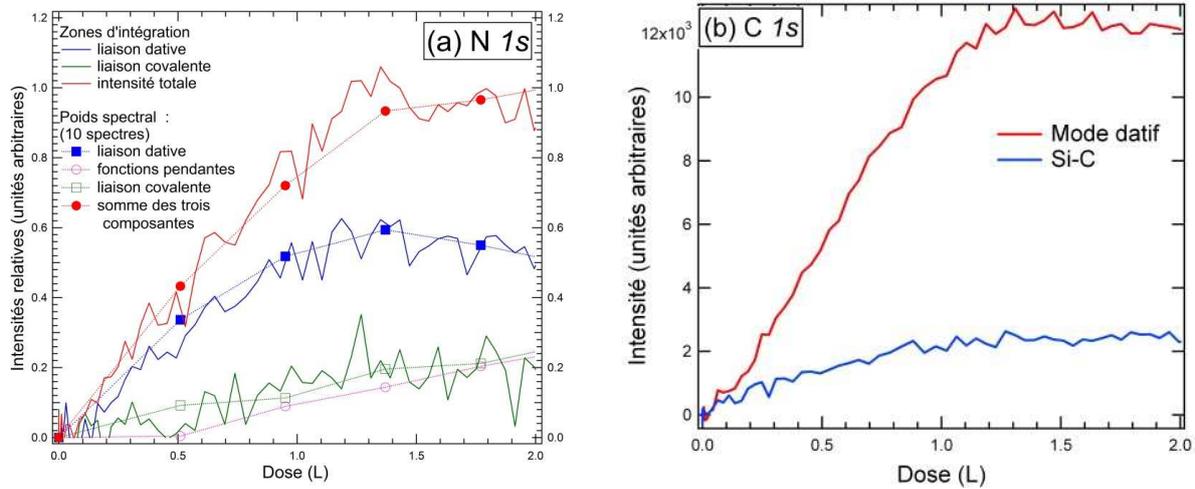


FIGURE 8.5 – Intégration de l'intensité des spectres de photoémission rapides des niveaux C 1s et N 1s, en fonction de la dose nominale (L). (a) N 1s : les zones d'intégration sont centrées sur les composantes liées aux espèces adsorbées en mode datif (402 eV) et en mode dissociatif (399 eV). L'intégration de dix spectres consécutifs pour chacune des composantes (datif, dissociatif et amines pendantes) est également reportée. (b) C 1s : les zones d'intégration sont centrées sur les pics à 287 eV (mode datif) et à 284,4 eV (liaison Si-CH₃).

Etude XPS du niveau Si 2p

La figure 8.6 présente les spectres de photoémission rapides du niveau de cœur Si 2p, sous forme d'une carte tridimensionnelle (énergie cinétique, dose et intensité). Sur celle-ci, le spectre de photoémission du Si 2p de la surface Si(001) propre est également superposé.

Le déplacement de l'énergie de liaison de la composante Si 2p_{3/2} du volume, de ~ 200 meV vers les basses énergies de liaison, est clairement visible, lorsque la dose augmente. Il correspond à une variation de la courbure de bande (la différence d'énergie entre la bande de valence et le niveau Si 2p demeurant constant) [99]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, une zone de déplétion (courbure des bandes (cb)), d'une largeur W , existe dans la région de la surface propre. Pour les échantillons fortement dopés n , les bandes de valence et de conduction sont déplacées de qV_{cb} , égalisant le niveau de Fermi des couches internes à celui de la surface. La valeur de qV_{cb} vaut $\sim 0,56$ eV, pour un gap de 1,12 eV, une énergie de liaison de 99,30 eV pour la composante Si 2p_{3/2} du volume et une distance en énergie de 98,74 eV entre cette composante et le maximum d'intensité de la bande de valence [99]. La largeur de la zone de déplétion est obtenue en intégrant l'équation de Poisson :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s V_{cb}}{qN_D}}$$

pour laquelle ε_s représente la constante diélectrique statique du silicium, q la charge de l'électron

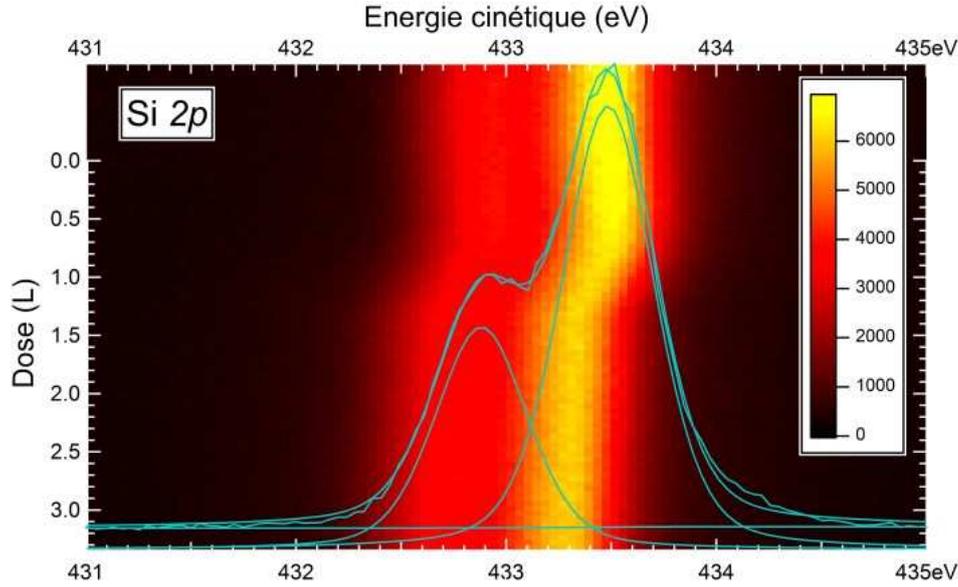


FIGURE 8.6 – Carte tridimensionnelle des spectres XPS du niveau Si 2p, sur laquelle sont présentées l'énergie cinétique (abscisses), la dose (ordonnées) et l'intensité (code couleur). Un spectre bidimensionnel de la surface propre est superposé.

et N_D la densité de dopant. Pour un substrat fortement dopé n , comme c'est le cas dans cette étude, $qV_{cb} \sim 0,56$ eV et $N_D \sim 10^{19}$ cm $^{-3}$; la largeur de cette zone est alors de $W \sim 100$ Å.

Si l'on suppose que le libre parcours moyen du photoélectron λ_e pour les niveaux de cœur Si 2p (cf. chapitre 1) est proportionnel à $\sqrt{E_c}$ [109], et si $\lambda_e(\text{Si } 2p)$ a une valeur de 10 Å pour $h\nu=300$ eV [99], alors $\lambda_e(\text{Si } 2p)$ est estimé à ~ 12 Å pour $h\nu=530$ eV. Pour un tel λ_e , les contributions des atomes de surface (disparition des états de surface, apparition d'une composante Si–N) et leurs déplacements chimiques sont très atténués. Le rapport λ_e/W est alors suffisamment petit ($\sim 0,12$) pour suivre principalement l'évolution des courbures de bandes, par mesure des variations d'énergie de liaison du niveau Si 2p.

La courbure de bande moyenne, $q\bar{V}_{cb}$, peut être définie comme une valeur de la courbure de bande, moyennée à partir du libre parcours moyen des photoélectrons Si 2p. Elle peut être calculée, en connaissant l'énergie potentielle électrostatique, $q\phi$, qui varie en une fonction de x (distance mesurée à partir de la surface), selon la formule :

1. $q\phi(x) = \frac{qV_{cb}}{W^2}(W - x)^2$ pour $x < W$

2. $q\phi(x) = 0$ pour $x > W$

La courbure de bande moyenne peut alors s'écrire :

$$q\bar{V}_{cb} = \frac{1}{\lambda} \int_0^W \frac{qV_{cb}}{W^2} (W-x)^2 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) dx = qV_{cb} \left[1 - 2\left(\frac{\lambda}{W}\right) + 2\left(\frac{\lambda}{W}\right)^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{W}{\lambda}\right)\right) \right]$$

Ainsi pour $\frac{\lambda}{W} \sim 0,12$, $q\bar{V}_{cb} \sim 0,8qV_{cb}$.

$\Delta EL_{Si2p_{3/2}}$, qui correspond à la grandeur $q\bar{V}_{cb}$, est défini comme la différence d'énergie de liaison (EL) entre le Si 2p de la surface recouverte moins celui de la surface propre. $-\Delta EL_{Si2p_{3/2}}$ et $\theta(C)/\theta_{max}(C)$ sont présentés sur la figure 8.7, en fonction de la dose.

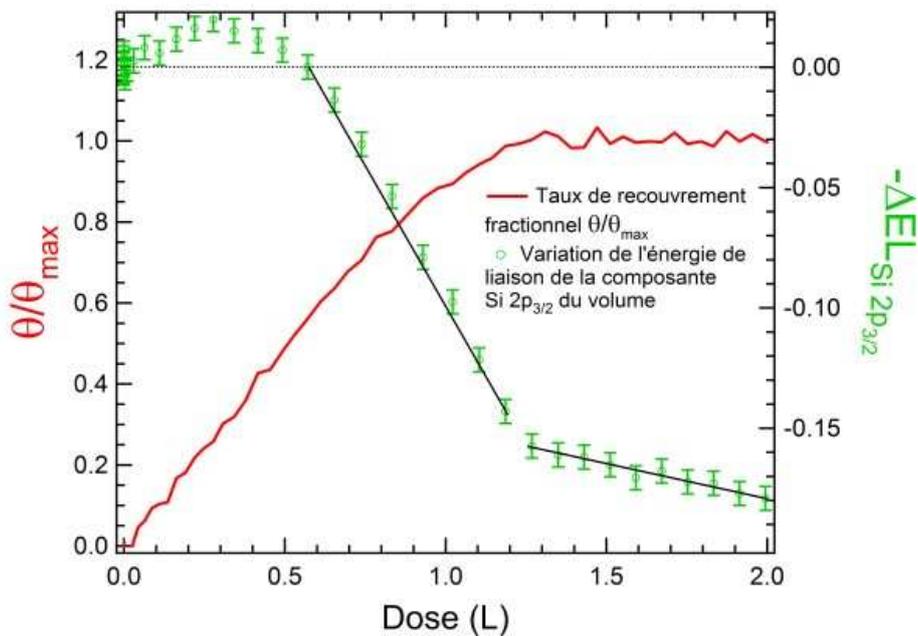


FIGURE 8.7 – Courbe de la variation de $-\Delta EL_{Si2p_{3/2}}$ et de $\theta(C)/\theta_{max}(C)$ en fonction de la dose.

Jusqu'à une dose de 0,7 L, pour laquelle $\theta(N)=0,23$ MC, $-\Delta EL_{Si2p_{3/2}}$ reste constant. Les liaisons entre les molécules de TMEDA et la surface semblent peu affecter les charges de surface. De 0,7 à 1,5 L, $-\Delta EL_{Si2p_{3/2}}$ décroît linéairement avec la dose. Sur cet intervalle, la variation du taux $\theta(C)/\theta_{max}(C)$ s'infléchit légèrement. Lorsque la saturation de la surface est obtenue, soit pour des doses supérieures à 1,2 L, un troisième régime est observé, pour lequel $-\Delta EL_{Si2p_{3/2}}$ décroît faiblement en fonction de la dose d'exposition. Ce régime peut être lié à la dissociation de l'état moléculaire (mode datif). Ce phénomène s'explique par la formation d'une liaison covalente entre la surface et la molécule, qui fait disparaître les états de surface et ainsi diminuer la densité de charge de la surface.

En appliquant le principe de la neutralité des charges, la densité des charges de surface nette est :

$$|n_s| = \sqrt{2\varepsilon_s N_D q V_{bb}}$$

Pour la surface propre ($qV_{bb} \sim 0,6 \text{ eV}$), cela correspond a une charge de surface de $1,2 \cdot 10^{-2}$ électrons par atome de surface. Avec un $-\Delta E_{L_{Si2p_{3/2}}}$ de $-0,2 \text{ eV}$ à saturation, la charge de surface devient $\sim 9,6 \cdot 10^{-3}$ électrons par atome de surface.

8.2 Effet du faisceau

Un synchrotron de troisième génération produit un rayonnement de forte brillance, qui peut induire des détériorations, particulièrement sur des matières molles [110, 111]. Sur la ligne de lumière TEMPO (SOLEIL), les courants échantillons sont typiquement de 1 nA, pour $h\nu=530 \text{ eV}$, lorsque les conditions du flux de photons sont optimales. Pour ce courant, environ 10^{11} photons atteignent la surface par seconde, sur une zone de $400 \mu\text{m}^2$ (ce qui représente $2,5 \times 10^{14} \text{ photons} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$), si l'on considère un rendement des électrons secondaires du silicium de 0,05 électrons par photon [112]. La puissance totale introduite sur l'échantillon est alors de $10 \mu\text{W}$. Avec une conductivité thermique du silicium de $\sim 100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, l'élévation de la température est estimée inférieure à 1 K [113]. C'est pourquoi, certains changements chimiques observés, durant l'accumulation de spectres XPS, ne peuvent être attribués à des élévations de température mais sont directement liés à l'irradiation.

8.2.1 Détérioration de la molécule TMEDA sous faisceau

Nous avons étudié l'effet du faisceau sur la monocouche de molécules chimisorbées sur la surface Si(001), dans le cas du TMEDA. Une surface Si(001) propre a été saturée par une exposition de 3 L de TMEDA à 300 K. Nous avons, dans un second temps, exposé cette surface au faisceau pendant 35 minutes, en enregistrant simultanément les spectres XPS du niveau de cœur N 1s. Le premier spectre et le dernier de cette série sont respectivement présentés sur la figure 8.8 (a) et (b). Le temps d'accumulation d'un spectre est d'une minute et le courant échantillon de 0,25 nA.

Le spectre N 1s (a) présente deux structures à $\sim 401,8$ et $\sim 398,8 \text{ eV}$, attribuées respectivement à des espèces Si-NH₂-C (dative) et Si-NH-C (dissociée). Une troisième structure apparaît à $\sim 400,4 \text{ eV}$ sur le spectre (a). Comme nous l'avons vu dans la section précédente, ce pic peut être attribué à des fonctions amines pendantes, issues de molécules adsorbées par voie dative ($\sim 400,4 \text{ eV}$). Les pics à 401,8 et 400,4 eV voient leurs intensités fortement diminuer au profit de pics liés à des modes d'adsorption impliquant une (des) liaison(s) covalente(s) à

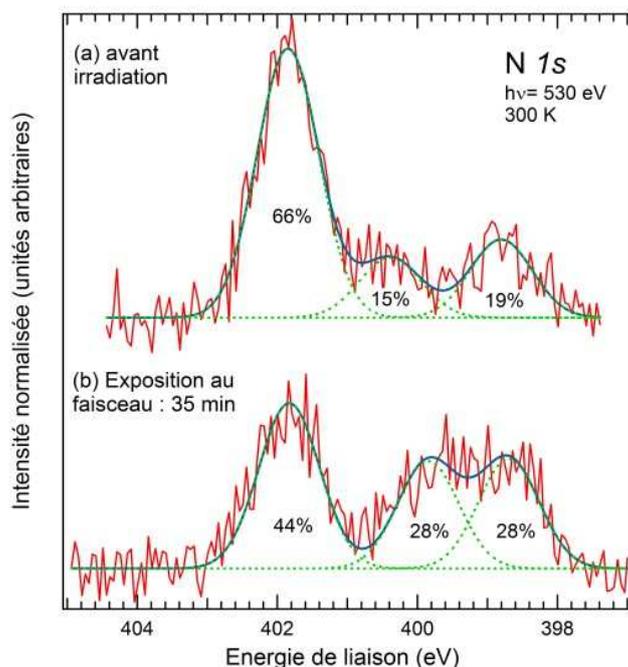


FIGURE 8.8 – Spectres de photoémission $N 1s$ d’une surface $Si(001)$ exposée à une dose de 3 L de TMEDA à 300 K (a), puis de cette même surface après irradiation de la surface pendant 35 minutes (b).

398,8 eV (mode dissociatif) et 399,8 eV (fonction amine pendante, mode dissociatif). Le poids spectral d’une fonction amine pendante, en mode datif (400,4 eV) ou dissociatif (399,8 eV), augmente avec l’irradiation de la surface, suggérant des ruptures de liaisons Si–N. L’irradiation de la molécule adsorbée génère donc une évolution de la nature du mode d’adsorption de la molécule. Sous irradiation, la molécule de TMEDA se dissocie sur la surface, par rupture d’une liaison N–C, et une de ses fonctions amines se “décroche”. Nous pouvons noter que l’effet de l’irradiation de la surface conduit aux mêmes espèces que celles observées lorsque la surface est exposée à des doses croissantes de TMEDA.

8.2.2 Détérioration de la molécule en fonction du courant échantillon

Afin de quantifier la détérioration de la molécule en fonction du flux de photons, nous avons reproduit l’expérience précédente, pour différentes intensités du faisceau primaire, mesurées par courant échantillon. L’évolution de l’intensité du pic, attribué à une liaison Si–N dative, en fonction du temps d’exposition, est présentée sur la figure 8.9, pour des courants échantillons mesurés de 0,08, 0,25 et 0,50 nA. A titre de comparaison, cette étude a été reproduite sur la ligne BACH (ELETTRA), pour un courant échantillon de 0,1 nA et une surface éclairée de

$(300 \times 300) \mu\text{m}^2$.

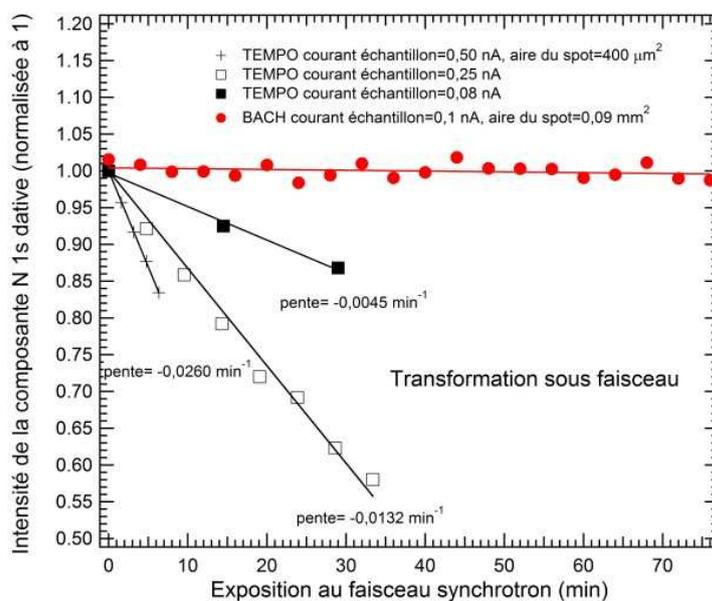


FIGURE 8.9 – Diminution de l'intensité de la composante dative ($\sim 402 \text{ eV}$), en fonction du temps d'exposition au faisceau, pour des courants échantillons mesurés de 0,08, 0,25 et 0,5 nA ($400 \mu\text{m}^2$) sur la ligne de lumière TEMPO et de 0,1 nA ($90000 \mu\text{m}^2$) sur la ligne BACH.

La détérioration de l'intensité de la composante dative, est linéaire avec le temps d'exposition au faisceau synchrotron. Par ailleurs, cette figure indique clairement que la valeur absolue du taux de détérioration augmente (presque proportionnellement) avec l'augmentation du courant échantillon, soit du flux de photons. En revanche, aucune détérioration de l'intensité de la composante dative n'est observée, lorsque les spectres sont obtenus sur la ligne BACH, malgré un courant échantillon de 0,1 nA. Dans ce cas, la défocalisation du faisceau réduit d'un facteur ~ 250 le flux par mm^2 , par rapport à la configuration de TEMPO. Pour un courant échantillon de 0,1 nA sur la ligne BACH, le taux de détérioration est de $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. C'est pourquoi, aucune détérioration visible de l'intensité de la composante dative n'est observée, lors de l'irradiation de la surface pendant 75 minutes.

8.2.3 Effets combinés de la dose d'exposition et de l'irradiation

Nous avons vu que la dose d'exposition à la molécule et l'irradiation de l'échantillon pouvaient conduire à une évolution de la nature de la liaison chimique Si–N. Nous avons alors

étudié l'effet combiné de ces deux facteurs sur l'évolution de cette liaison. Pour cela, la surface a été exposée au TMEDA et simultanément irradiée pendant 45 minutes, avec un courant échantillon mesuré de 0,2 nA. La dose finale est de 18 L. La surface a ensuite été irradiée pendant 40 minutes, en l'absence de TMEDA. Le spectre N 1s de cette surface est présenté sur la figure 8.10.

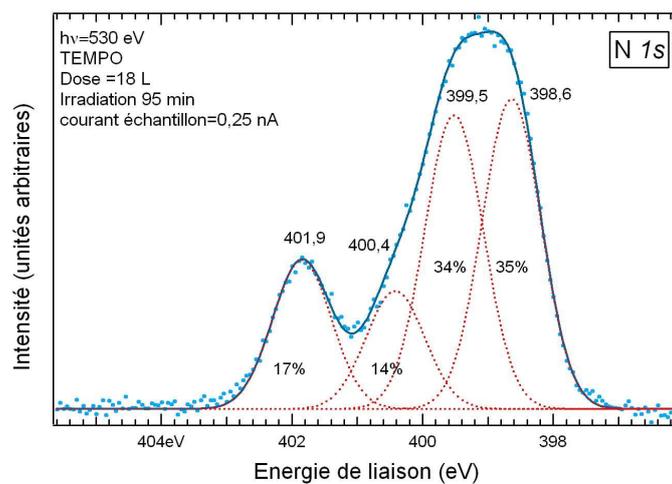


FIGURE 8.10 – Spectres de photoémission N 1s d'une surface Si(001) exposée, à 300 K, à une dose de 18 L de TMEDA et simultanément irradiée pendant 45 minutes, puis pendant 40 minutes supplémentaires sans exposition au TMEDA.

Ce spectre peut être décomposé en quatre structures (FWHM=1,0 eV), similaires à celles observées précédemment : liaison Si–N dative (401,8 eV), liaison Si–N covalente (398,6 eV), fonction amine pendante d'une molécule adsorbée en mode datif (400,4 eV) et dissociatif (399,5 eV). Le poids spectral de chaque espèce est respectivement de 17, 35, 14 et 34%. La proportion des modes d'adsorption est alors de :

- 3% de molécules adsorbées par leurs deux fonctions amines en mode datif,
- 28% de molécules adsorbées par une seule fonction amine en mode datif,
- 69% de molécules adsorbées par une seule fonction amine en mode dissociatif.

L'effet du faisceau, combiné à celui de la dose, génère la dissociation de la molécule (rupture d'une liaison C–N). La majorité des espèces (97%) est adsorbée par une seule fonction amine. Pour une dose de 35 L (cf. figure 8.1), sans irradiation prolongée, la moitié des espèces est adsorbée par ses deux fonctions amines. Le “décrochage” partiel de la molécule, rompant une liaison Si–N, est donc fortement accéléré par une irradiation prolongée de la surface, pour des courants échantillons de 0,2 nA.

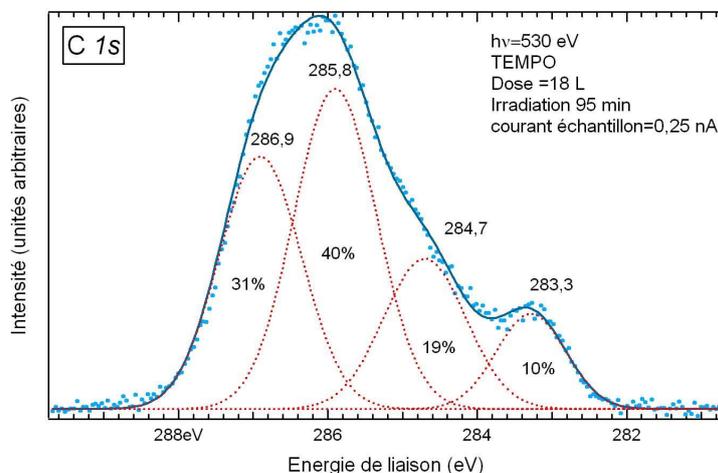


FIGURE 8.11 – Spectres de photoémission C 1s d'une surface Si(001) exposée, à 300 K, à une dose de 18 L de TMEDA et simultanément irradiée pendant 45 minutes, puis pendant 40 minutes supplémentaires sans exposition au TMEDA.

Le spectre C 1s, correspondant à celui du niveau N 1s, est présenté sur la figure 8.11. Celui-ci peut être décomposé en quatre structures, à 286,9, 285,8, 284,7 et 283,3 eV (FWHM=1,3 eV). Les trois premières composantes peuvent respectivement être attribuées à des espèces Si–NH₂–C (mode datif), Si–NH–C (mode dissociatif) et Si–CH₃. Dans le cas de l'éthylène sur Si(001), lors d'un recuit de la surface à 750-820 K, un pic apparaît à 283,4 eV [102]. Les auteurs l'attribuent à des espèces carbonacées. Ainsi, la composante à 283,3 eV peut-elle être assignée à des espèces carbonacées. Le spectre C 1s de la surface Si(001), exposée à 35 L de TMEDA (figure 8.1) sans irradiation prolongée, ne présente pas de pic à 283,3 eV. L'irradiation prolongée de la surface conduit donc à la formation d'espèces carbonacées.

8.3 Scénarii possibles de l'évolution des modes d'adsorption

Tout au long de ce chapitre, nous avons vu que le mode d'adsorption du TMEDA sur Si(001) évoluait en fonction notamment de la dose et également de l'irradiation de la surface. Sur les spectres du niveau N 1s, les modes d'adsorption sont similaires, mais leurs proportions diffèrent selon les paramètres extérieurs (dose d'exposition, irradiation).

L'irradiation de la surface accélère le processus de désorption partielle de la molécule. Initialement adsorbée par ses deux fonctions amines, la molécule, après irradiation, est greffée à la surface par une seule de ses fonctions amines. Afin de comprendre cet effet, nous avons,

dans un premier temps, optimisé la géométrie d'une molécule de TMEDA, adsorbée en mode datif par ses deux fonctions amines, sur un cluster $\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$, qui simule deux dimères consécutifs d'une même rangée. Puis, nous avons réoptimisé la géométrie de ce cluster, en ajoutant un électron supplémentaire dans l'orbitale LUMO (pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui représente essentiellement la $\sigma_{\text{Si-N}}^*$. Sur la figure 8.12, l'énergie totale du système est tracée en fonction du pas d'itération de l'optimisation de la géométrie. Des images du cluster sont également présentées, pour différents pas.

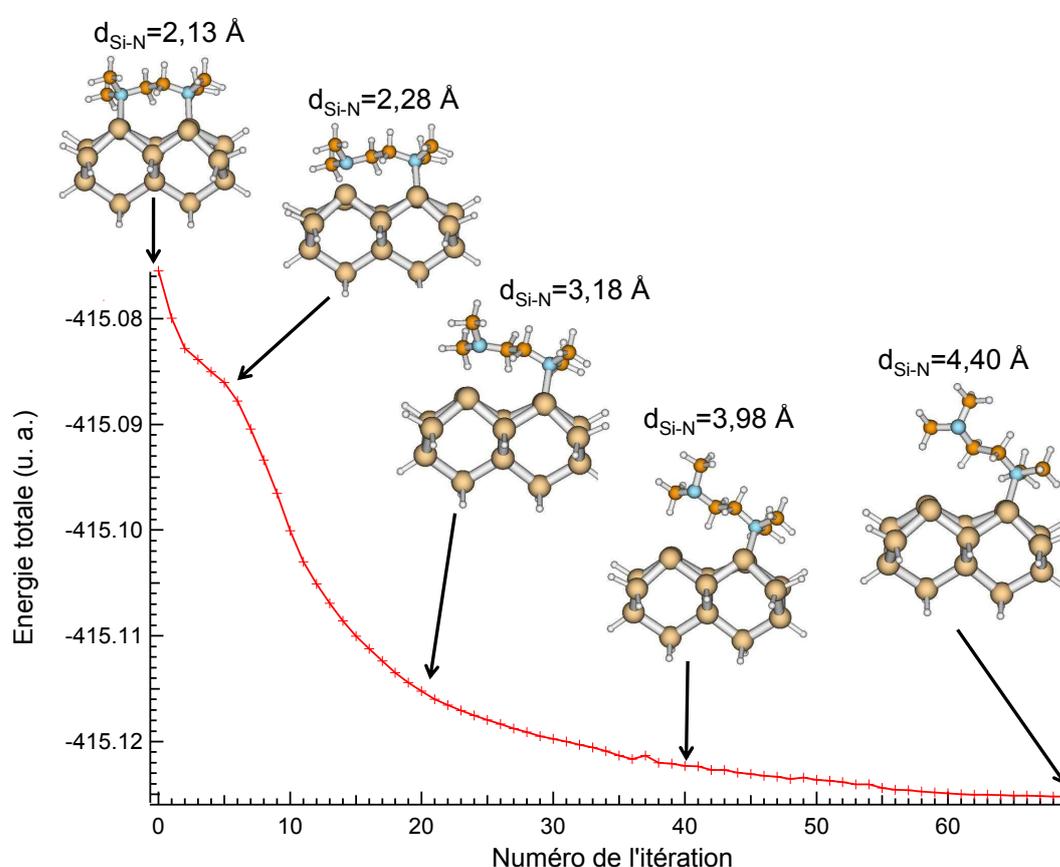


FIGURE 8.12 – Passage d'un mode bidentate à un mode monodentate, à l'issue d'un attachement électronique (un électron supplémentaire est placé dans la LUMO).

L'optimisation de géométrie montre que si un électron est capté par la molécule, une des deux fonctions amines de la molécule se désorbe, en cassant une liaison Si–N. Lors de l'irradiation de la surface, de nombreux électrons secondaires, de faibles énergies cinétiques, sont éjectés de la surface. Dans le cas d'études de monocouches de polymères sur différents substrats métalliques, il a été montré que le taux de dégradation, induit par rayons X, augmente avec l'accroissement

du nombre de photoélectrons et d'électrons secondaires générés par le substrat [114–116]. Il est possible que la molécule capte un de ces électrons, générant alors le “décrochage” d'une des fonctions amines de la surface.

L'augmentation de la dose nominale génère principalement l'évolution de la liaison dative en covalente après rupture d'une liaison N–C. Il a déjà été observé une évolution des modes d'adsorption du 3-butènenitrile adsorbé sur la surface Si(001) [10]. La molécule présente un fragment Si–C=N–Si (espèce A) qui se transforme en C≡N (espèce B), lorsque la dose nominale augmente. La liaison Si–N passe ainsi d'une nature covalente à dative. La transformation de l'espèce A est catalysée par le contact avec une molécule 3-butènenitrile qui provient de la phase gazeuse. L'interaction d'une molécule physisorbée P avec l'espèce A adsorbée sur la surface peut former un complexe (PA)*, suivi de la transformation de l'espèce A en B, accompagné de la libération de P. Il faut imaginer qu'en formant le complexe (PA)*, l'espèce A est “destabilisée” et qu'elle va pouvoir réagir plus facilement (par exemple décrocher une des fonctions amines de la surface, casser une liaison N–C). Les calculs DFT sur le TMA montrent que la barrière d'activation de la rupture N–C est élevée (~ 2 eV [106]). La présence de P dans le voisinage pourrait considérablement abaisser cette barrière et favoriser la dissociation. En raison de l'instabilité de la liaison dative en présence d'électrons, nous pensons que ces abaissements de barrière peuvent être dûs à l'apport d'électrons provenant de molécules P, adsorbées par voie dative sur ces sites inoccupés.

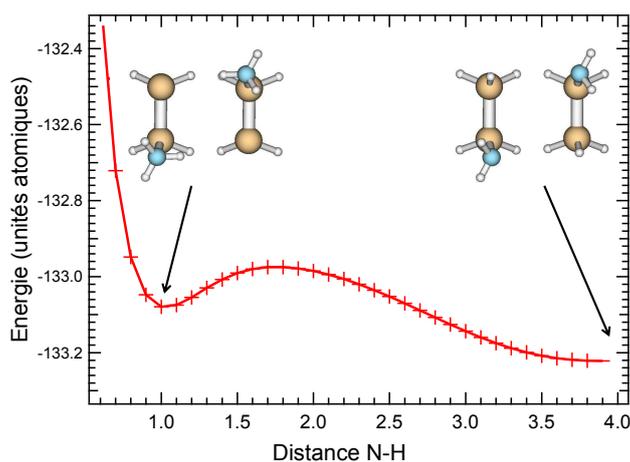


FIGURE 8.13 – Surface de potentiel de la dissociation de NH_3 , adsorbé sur $\text{Si}(001)$: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$.

La simulation de la surface de potentiel (figure 8.13), de la dissociation $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$, indique l'existence d'une barrière d'activation préalable à la capture du fragment H par le dimère

voisin. La surface de potentiel, calculée dans le cas du TMA [106], montre un comportement analogue. C'est la raison pour laquelle, on peut envisager une dissociation de ce type dans le cas du TMEDA. Néanmoins, la nécessité de rendre compte avec précision de la hauteur et de la largeur de cette barrière d'activation est indispensable à une discussion raisonnable des mécanismes de dissociation moléculaire sur la surface Si(001), et pourra être envisagé, à l'aide de codes de calculs périodiques.

8.4 Conclusion

Le TMEDA peut adopter, pour de faibles doses, un mode d'adsorption majoritaire, pour lequel les deux fonctions amines de la molécule sont impliquées dans une liaison dative avec la surface Si(001). Ce mode d'adsorption est stable sous ultra-haut vide. En revanche, lorsque la surface est saturée, les modes d'adsorption peuvent évoluer, sous l'effet de la dose d'exposition à la molécule ou du faisceau incident. Dans ces deux cas, les modes d'adsorption datifs évoluent vers des modes dissociatifs. La molécule peut également rompre une de ses deux liaisons Si–N, conduisant à un mode d'adsorption pour lequel une seule fonction amine est impliquée dans une liaison avec la surface. L'apparition de ce dernier mode est accélérée lors de l'irradiation de la surface. Pour ces deux paramètres expérimentaux, les spectres N 1s mettent en évidence des espèces similaires. En revanche, les spectres de photoémission du niveau C 1s montrent la création d'espèces carbonacées, uniquement lorsque la surface est irradiée. Nous proposons que la molécule puisse capter un électron secondaire, induisant la rupture d'une des deux liaisons Si–N. Néanmoins, nous ne sommes pas parvenus à identifier clairement le catalyseur de l'évolution d'une liaison dative en une covalente. Une expérience à l'aide de marqueurs, et des simulations de surface de potentiel, correspondant au processus de dissociation du TMEDA sur la surface, permettraient de pouvoir discuter des mécanismes possibles de ces phénomènes.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons examiné les modes d'adsorption de différentes amines sur la surface de silicium Si(001)-2×1. Nous avons utilisé une démarche qui combine des informations apportées par l'XPS, le NEXAFS et la STM avec une approche théorique qui repose sur des calculs DFT de structures électroniques. La bonne corrélation des résultats théoriques et expérimentaux justifie totalement l'emploi de "petit" cluster pour simuler la surface, dans le cadre de ces études de surface.

Cette démarche nous a permis de comprendre avec précision la nature et l'évolution de ces modes d'adsorption en fonction de différents paramètres propres à la chimie de l'amine, comme la longueur de la chaîne aliphatique, l'effet de la substitution des atomes d'hydrogène par des groupements méthyles ou encore la nature du substrat.

Les potentiels d'ionisation (PI) calculés de la molécule isolée ont été systématiquement comparés avec ceux de la molécule adsorbée dans le cas d'une liaison covalente ou dative. Nous avons ainsi pu montrer que l'effet de la liaison covalente sur ces PI peut se distinguer de celui d'une liaison dative, par l'écrantage partiel de la lacune créée lors d'un processus d'ionisation, en raison de la présence (ou l'absence) du doublet non-liant porté par l'atome d'azote.

Notre travail sur les modes d'adsorption de l'ammoniac et de trois diamines (EDA, DAB et TMEDA) sur la surface de silicium Si(001)-2×1 a montré que l'on peut distinguer trois types de liaison chimique :

- liaison Si–N dative, par la paire non-liante de l'atome d'azote ;
- liaison Si–N covalente, après rupture d'une liaison N–H ou N–C ;
- liaison hydrogène, interaction créée entre deux fragments NH₂, dans le cas de l'ammoniac.

Bien que ces trois types de liaisons aient déjà été mis en évidence dans le cas d'amines, la caractérisation par STM de liaisons datives pour une diamine primaire (EDA) à 300 K, n'avait jamais été observée auparavant.

Le taux de recouvrement à saturation de la surface Si(001), exposée à l'EDA ou au DAB, représente 0,5 MC, soit une molécule pour deux dimères. Dans le cas de l'EDA, l'étude ther-

modynamique et cinétique favoriserait la création d'un motif de surface $c(4 \times 2)$. En revanche, dans le cas du DAB, le taux de couverture, similaire à celui de l'ammoniac, reste suprenant, au vue de la longueur de sa chaîne aliphatique (quatre atomes de carbone). En complément, des images STM permettraient de caractériser les sites d'adsorption, occupés par le DAB et ainsi de comprendre l'organisation de la surface à saturation.

L'adsorption du TMEDA, diamine tertiaire, sur la surface Si(001)- 2×1 à 300 K, conduit à de multiples modes d'adsorption (adsorption par une ou deux fonctions amines en mode dissociatif et/ou datif). A travers cette étude, l'effet de la dose moléculaire sur le mode d'adsorption a pu être mis en évidence. Les études de photoémission montrent que la molécule s'adsorbe par voie dative et dissociative, soulevant alors la question du mécanisme de dissociation de cette molécule. Des expériences à l'aide de molécules marquées pourraient compléter ce travail en permettant de comprendre si les modes d'adsorption évoluent par le biais de molécules de la phase gazeuse ou si il existe un échange moléculaire dans ce processus. Des calculs périodiques permettraient, d'autre part, de calculer la hauteur et la largeur de la barrière d'activation, en calculant les surfaces de potentiel, lors de la rupture d'un fragment CH_3 ou H. Il serait alors possible de discuter des mécanismes qui conduisent à la dissociation de la molécule.

Le travail contenu dans cette thèse a permis de rationaliser certaines connaissances fondamentales concernant les mécanismes élémentaires d'adsorption d'amines sur la surface Si(001). Il ouvre également sur de nombreuses perspectives, pour lesquelles nombres de questions sont ouvertes.

La croissance d'échafaudages moléculaires dans la direction de la normale à la surface, nécessite l'étude de molécules bifonctionnelles comme l'EDA, le DAB ou le TMEDA, sur des surfaces. L'utilisation de molécules portant des fonctions chimiques identiques limite le risque de désordre chimique, lié à de probables réactions entre molécules voisines. En revanche, le problème de sélectivité du mode d'adsorption reste important car, comme nous l'avons montré dans le cadre de cette étude, les molécules peuvent s'adsorber par leurs deux fonctions amines comme dans le cas de l'EDA et du DAB, empêchant alors le processus de polymérisation perpendiculaire à la surface de continuer par réactions chimiques successives. L'adsorption du TMEDA montre également un mode d'adsorption quasi unique par ses deux fonctions amines pour de faibles doses, mais présente plusieurs modes d'adsorption pour de fortes doses. En revanche, l'apport d'électrons de basse énergie favorise un mode d'adsorption par une seule fonction amine, mode d'adsorption souhaité.

Les études sur l'ammoniac et le DAB ont démontré l'impact des liaisons hydrogènes sur les valeurs des potentiels d'ionisation. Il serait souhaitable d'explorer des systèmes en interaction

hydrogène, comme la surface de silicium hydroxylée et l'ammoniac ou des diamines primaires et tertiaires. Les amines tertiaires, qui ne peuvent former que des liaisons H acceptrices, seraient un cas simple à étudier. Il serait également intéressant d'examiner si des silanols (SiOH) de surface peuvent transférer leur atomes d'hydrogène à des bases (amines) suffisamment fortes, et quel pourrait être l'impact sur les énergies de liaison. Dans le même ordre d'idées, les silanols peuvent former des liaison hydrogènes avec des acides, et même réagir avec eux via une réaction d'estérification. Une partie de mon travail expérimental sur site synchrotron a également été consacrée à ces études.

La croissance de solides moléculaires peut mettre en jeu des liaisons intermoléculaires (de type Van Der Waals, liaison hydrogène) entre la surface de silicium préfonctionnée et les solides moléculaires (comme par exemple le pentacène ou les phtalocyanines métalliques). Il serait donc intéressant, dans un premier temps, de comprendre l'effet de la liaison hydrogène sur les signatures spectroscopiques. Des surfaces hydroxylées exposées à l'ammoniac pourrait générer des liaisons hydrogènes.

Dans les conditions de ultra-haut vide, comme présentées dans le cadre de cette thèse, les pressions sont limitées à une gamme de 10^{-10} à 10^{-6} mbar. Or, la pression peut jouer un rôle sur la cinétique et la thermodynamique des réactions de surface. L'évolution de la structure électronique des couches moléculaires en fonction de la pression pourrait être suivie *in situ* grâce à l'appareillage de photoémission à pression ambiante. Cette expérience permet d'ouvrir des nouveaux champ d'étude, plus proches de l'expérience quotidienne.

Bibliographie

- [1] H. N. Waltenburg and J. T. Yates. **Surface chemistry of silicon.** *Chem. Rev.*, 95 :1589, 1995.
- [2] J. Yoshinobu. **Physical properties and chemical reactivity of the buckled dimer on Si(100).** *Prog. Surf. Sci.*, 77 :37, 2004.
- [3] T. R. Leftwich and A. V. Teplyakov. **Chemical manipulation of multifunctional hydrocarbons on silicon surfaces.** *Surf. Sci. Reports*, 63 :1, 2008.
- [4] N. P. Guisinger, M. E. Green, R. Basu, A. S. Baluch, and M. C. Hersam. **Room temperature negative differential resistance through individual organic molecules on silicon surfaces.** *Nano Lett.*, 4 :55, 2004.
- [5] S. Lenfant, D. Guerin, F. Tran Van, C. Chevrot, S. Palacin, J. P. Bourgoin, O. Bouloussa, F. Rondelez, and D. Vuillaume. **Electron transport through rectifying self-assembled monolayer diodes on silicon : Fermi-level pinning at the molecule-metal interface.** *J. Phys. Chem. B*, 110 :13947, 2006.
- [6] M. Bouvet, A. Leroy, J. Simon, F. Tournilhac, G. Guillaud, P. Lessnick, A. Maillard, S. Spirkovitch, M. Debliquy, A. de Haan, and A. Decroly. **Detection and titration of ozone using metallophthalocyanine based field effect transistors.** *Sens. Actuators B*, 72 :86, 2001.
- [7] W. Yang, J. E. Butler, J. N. Russell Jr., and R. J. Hamers. **Direct electrical detection of antigen-antibody binding on diamond and silicon substrates using electrical impedance spectroscopy.** *The analyst*, 132 :296, 2007.
- [8] S. Rangan, F. Bournel, J.-J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato, and V. Ilakovac. **Experimental and theoretical NEXAFS/XPS study of the room-temperature adsorption of acetonitrile on Si(001)-2x1.** *Phys. Rev. B*, 71 :165319, 2005.
- [9] S. Rangan, S. Kubsky, J.-J. Gallet, F. Bournel, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, R. Funke, M. Knepe, G. Piaszenski, U. Köhler, and F. Sirotti. **Dynamic and kinetic**

- aspects of the adsorption of acrylonitrile on Si(001)-2x1. *Phys. Rev. B*, 71 :125320, 2005.
- [10] S. Rangan, F. Bournel, J.-J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, G. Piaszenski, R. Funke, M. Knepe, and U. Köhler. **Surface reactions of 3-butenitrile on the Si(001)-2x1 surface at room temperature.** *J. Phys. Chem. B*, 109 :12899, 2005.
- [11] F. Rochet, F. Bournel, S. Carniato, G. Dufour, J.-J. Gallet, V. Ilakovac, K. Le Guen, S. Rangan, S. Kubsky, and F. Sirotti. **Nitriles adsorbed on Si(001) at 300 K studied via synchrotron radiation core-electron spectroscopies.** *Int. J. Nanosci.*, 6 :85, 2007.
- [12] M. P. Schwartz and R. J. Hamers. **Reaction of acetonitrile with the silicon(001) surface : A combined XPS and FTIR study.** *Surf. Sci.*, 601 :945, 2007.
- [13] M. P. Schwartz and R. J. Hamers. **The role of Pi-conjugation in attachment of organic molecules to the silicon (001) surface.** *Surf. Sci.*, 515 :75, 2002.
- [14] S. Carniato, F. Rochet, J.-J. Gallet, F. Bournel, G. Dufour, C. Mathieu, and S. Rangan. **DFT calculations of XPS/NEXAFS and IR spectra to elucidate the reaction products of acetonitrile with Si(001)-2x1.** *Surf. Sci.*, 601 :5515, 2007.
- [15] X. Cao and R. J. Hamers. **Silicon surfaces as electron acceptors : Dative bonding of amines with Si(001) and Si(111) surfaces.** *J. Am. Chem. Soc.*, 123 :10988, 2001.
- [16] X. Cao, S. K. Coulter, M. D. Ellison, H. Liu, J. Liu, and R. J. Hamers. **Bonding of nitrogen-containing organic molecules to the silicon(001) surface : The role of aromaticity.** *J. Phys. Chem. B*, 105 :3759, 2001.
- [17] M. Z. Hossain, S.-I. Machida, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu. **Purely site-specific chemisorption and conformation of trimethylamine on Si(100)c(4x2).** *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :9252, 2003.
- [18] M. Z. Hossain, S.-I. Machida, M. Nagao, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu. **Highly selective surface lewis acid-base reaction : Trimethylamine on Si(100)c(4x2).** *J. Phys. Chem. B*, 108 :4737, 2004.
- [19] X. Cao and R. J. Hamers. **Interactions of alkylamines with the silicon (001) surface.** *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20 :1614, 2002.
- [20] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y.-C. Chao, and R. I. G. Uhrberg. **Core-level spectroscopy of the clean Si(001) surface : Charge transfer within asymmetric dimers of the 2x1 and c(4x2) reconstructions.** *Phys. Rev. Lett.*, 69 :1588, 1992.

- [21] M. P. Casaletto, R. Zanoni, M. Carbone, M. N. Piancastelli, L. Aballe, K. Weiss, and K. Horn. **Ethylene adsorption on Si(100)2x1 : A high-resolution photoemission study.** *Phys. Rev. B*, 62 :17128, 2000.
- [22] M. Nagao, Y. Yamashita, S. Machida, K. Hamaguchi, F. Yasui, K. Mukai, and J. Yoshinobu. **Nature of interface bonding of ethylene and benzene with Si(100)c(4x2) : angle-dependent Si 2p high resolution photoelectron spectroscopy studies.** *Surf. Sci.*, 513 :413, 2002.
- [23] D. A. Shirley. **High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold.** *Phys. Rev. B*, 5 :4709, 1972.
- [24] R. Nyholm and N. Mårtensson. **Evidence for $N_2N_3N_{45}$ super coster kronig processes in metallic Nb, Mo, Ru and Rh.** *Chem. Phys. Lett.*, 74 :337, 1980.
- [25] P. A. Taylor, R. M. Wallace, W. J. Choyke, M. J. Dresser, and J. T. Yates Jr. **The dissociative adsorption of ammonia on Si(001).** *Surf. Sci.*, 215 :L286, 1989.
- [26] D. R. Bowler and J. H. G. Owen. **Molecular interactions and decomposition pathways of NH_3 on Si(001).** *Phys. Rev. B*, 75 :155310, 2007.
- [27] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, S. Kusano, and K. Miki. **NH_3 on Si(001) : Self-organized patterns of adsorbates investigated by a combination of scanning tunneling microscopy experiments and density functional theory calculations.** *Phys. Rev. B*, 72 :113304, 2005.
- [28] M. F. Guest and V. R. Saunders. **On methods for converging open-shell Hartree-Fock wave-functions.** *Mol. Phys.*, 28 :819, 1974.
- [29] J. C. Slater. **Statistical exchange-correlation in the self consistent field.** *Adv. Quantum Chem.*, 6 :1, 1972.
- [30] J. F. Janak. **Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density functional theory.** *Phys. Rev. B*, 18 :7165, 1978.
- [31] D. P. Chong. **Accurate calculation of core-electron binding energies by the density-functional method.** *Chem. Phys. Lett.*, 232 :486, 1995.
- [32] D. P. Chong. **Density-functional calculation of core-electron binding energies of C, N, O, and F.** *J. Chem. Phys.*, 103 :1842, 1995.
- [33] C. Bureau and D. P. Chong. **Density functional calculations of core-electron binding energies of amines. Application to $(CH_3)_3N-Ni$ and $(CH_3)_4N^+-Ni$.** *Chem. Phys. Lett.*, 264 :186, 1997.
- [34] C. Bureau, D. P. Chong, G. Lecayon, and J. Delhalle. **Accurate density functional calculation of core electron binding energies. Part V : application to nitriles.**

- Model molecules for polyacrylonitrile revisited.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 83 :227, 1997.
- [35] C. Bureau, D. F. Chong, K. Endo, J. Delhalled, G. Lecayon, and A. Le Moël. **Recent advances in the practical and accurate calculation of core and valence XPS spectra of polymers : from interpretation to simulation ?** *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B*, 131 :1, 1997.
- [36] C. Bureau. **A DFT-based procedure for predicting core-electron binding energies of chemisorbed molecules using small cluster models : first tests on CO on Ni (100), Pd (100) and Pd (110).** *Chem. Phys. Lett.*, 269 :378, 1997.
- [37] D. P. Chong and C.-H. Hu. **Accurate density functional calculation of core-electron binding energies with a scaled polarized triple-zeta basis set. IV. Application to isomers of C₃H₆O, C₃H₃NO, and C₆H₆.** *J. Chem. Phys.*, 108 :8950, 1998.
- [38] L. Triguero, O. Plashkevych, L. G. M. Pettersson, and H. Ågren. **Separate state vs. transition state Kohn-Sham calculations of X-ray photoelectron binding energies and chemical shifts.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 104 :195, 1999.
- [39] A. Johansson and S. Stafström. **A Δ -self-consistent-field study of the nitrogen 1s binding energies in carbon nitrides.** *J. Chem. Phys.*, 111 :3203, 1999.
- [40] J. Casanovas, J. M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, and J. M. Jiménez-Mateos. **Origine of the large N 1s binding energy in X-ray photoelectron spectra of calcined carbonaceous materials.** *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :8071, 1996.
- [41] S. Carniato and P. Millié. **Accurate core electron binding energy calculations using small 6-31G and TZV core hole optimized basis sets.** *J. Chem. Phys.*, 116 :3521, 2002.
- [42] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople. **Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules.** *J. Chem. Phys.*, 56 :2257, 1972.
- [43] S. Carniato and Y. Luo. **Role of differential correlation energy in core ionization of pyrrole and pyridine.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 142 :163, 2005.
- [44] W. L. Jolly, K. D. Bomben, and C. J. Eyermann. **Core-electron binding energies for gaseous atoms and molecules.** *At. Data Nucl. Data Tables*, 31 :433, 1984.
- [45] St. Hövel, C. Kolczewski, M. Wühn, J. Albers, K. Weiss, V. Staemmler, and Ch. Wöll. **Pyridine adsorption on the polar ZnO(0001) surface : Zn termination versus O termination.** *J. Chem. Phys.*, 112 :3909, 2000.

- [46] B. Brena, Y. Luo, M. Nyberg, S. Carniato, K. Nilson, Y. Alfredsson, J. Åhlund, N. Mårtensson, H. Siegbahn, and C. Puglia. **Equivalent core-hole time-dependent density functional theory calculations of carbon 1s shake-up states of phthalocyanine.** *Phys. Rev. B*, 70 :195214, 2004.
- [47] B. Brena, S. Carniato, and Y. Luo. **Functional and basis set dependence of K-edge shake-up spectra of molecules.** *J. Chem. Phys.*, 122 :184316, 2005.
- [48] I. Cacelli, V. Carravetto, A. Rizzo, and R. Moccia. *Continuum by L^2 methods : molecular photoionization cross-section, p. 695, in Modern Techniques in Computational Chemistry : MOTTECC-90, éd. E. Clementi, ESCOM Science Publ. Leiden, 1990.*
- [49] T. Ziegler, A. Rauk, and E. J. Baerends. **On the calculation of multiplet energies by Hartree-Fock-Slater method.** *Theor. Chim. Acta*, 43 :261, 1977.
- [50] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery Jr. **General atomic and molecular electronic structure system.** *J. Comput. Chem.*, 14 :1347, 1993.
- [51] W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss. **Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms.** *J. Chem. Phys.*, 81 :6026, 1984.
- [52] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth. **Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon.** *J. Chem. Phys.*, 30 :917, 1959.
- [53] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. **Scanning tunneling microscopy of Si(001).** *Phys. Rev. B*, 34 :5343, 1986.
- [54] J. P. LaFemina. **Total-energy calculations of semiconductor surface reconstructions.** *Surf. Sci. Rep.*, 16 :133, 1992.
- [55] D. J. Chadi. **Atomic and electronic structures of reconstructed Si(001) surfaces.** *Phys. Rev. Lett.*, 43 :43, 1979.
- [56] M. A. Filler and S. F. Bent. **The surface as molecular reagent : organic chemistry at the semiconductor interface.** *Prog. Surf. Sci.*, 73 :1, 2003.
- [57] R. A. Wolkow. **Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature.** *Phys. Rev. Lett.*, 68 :2636, 1992.
- [58] G. A. D. Briggs and J. Knall, A. J. Mayne, T. S. Jones, W. H. Weinberg, and A. R. Avery. **An STM study of the Si(001)-(2x1) and GaAs(001)-(2x4) surfaces.** *Nanotechnology*, 3 :113, 1992.

- [59] H. F. Wilson, N. A. Marks, and D. R. McKenzie. **Defect-induced dimer pinning on the Si(001) surface.** *Surf. Sci.*, 587 :185, 2005.
- [60] B. S. Swartzantruber, N. Kitamura, M. G. Lagally, and M. B. Webb. **Behavior of steps on Si(001) as a function of vicinality.** *Phys. Rev. B*, 47 :13432, 1993.
- [61] D. J. Chadi. **Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces.** *Phys. Rev. Lett.*, 59 :1691, 1987.
- [62] J. E. Demuth, W. J. Thompson, N. J. DiNardo, and R. Imbihl. **Photoemission-based photovoltage probe of semiconductor surface and interface electronic structure.** *Phys. Rev. Lett.*, 56 :1408, 1986.
- [63] J. Carlos, F. Rodriguez-Reyes, and A. V. Teplyakov. **Surface transamination reaction for tetrakis(dimethylamido)titanium with NH_x -terminated Si(100) surfaces.** *J. Phys. Chem. C*, 111 :16498, 2007.
- [64] J. Gardener, J. H. G. Owen, K. Miki, and S. Heutz. **A scanning tunnelling microscopy investigation into the initial stages of copper phthalocyanine growth on passivated silicon surfaces.** *Surf. Sci.*, 602 :843, 2008.
- [65] C. U. S. Larsson, C. B. M. Andersson, N. P. Prince, and A. S. Flodström. **Si(100)2x1 : the clean and ammonia exposed surface studied with high resolution core-level spectroscopy.** *Surf. Sci.*, 271 :349, 1992.
- [66] J. L. Bischoff, F. Lutz, D. Bolmont, and L. Kubler. **Use of multilayer techniques for XPS identification of various nitrogen environments in the Si/ NH_3 system.** *Surf. Sci.*, 251/252 :170, 1991.
- [67] G. Dufour, F. Rochet, H. Roulet, and F. Sirotti. **Contrasted behavior of Si(001) and Si(111) surfaces with respect to NH_3 adsorption and thermal nitridation : a N 1s and Si 2p core level study with synchrotron radiation.** *Surf. Sci.*, 304 :33, 1994.
- [68] J. W. Kim and H. W. Yeom. **Thermal decomposition of NH_3 on the Si(100) surface.** *Surf. Sci.*, 546 :L820, 2003.
- [69] M. J. Dresser, P. A. Taylor, R. M. Wallace, W. J. Choyke, and J. T. Yates Jr. **The adsorption and decomposition of NH_3 on Si(100) - Detection of the $\text{NH}_2(\text{a})$ species.** *Surf. Sci.*, 218 :75, 1989.
- [70] M. Fujisawa, Y. Taguchi, Y. Kuwahara, M. Onchi, and M. Nishijima. **Electron-energy-loss spectra of the Si(100)-(2x1) surface exposed to NH_3 .** *Phys. Rev. B*, 39 :12918, 1989.

- [71] Y. Widjaja, M. M. Mysinger, and C. B. Musgrave. **Ab initio study of adsorption and decomposition of NH₃ on Si(100)-(2x1)**. *J. Phys. Chem. B*, 104 :2527, 2000.
- [72] F. Bozso and Ph. Avouris. **Reaction of Si(001) with NH₃ : Rate-limiting steps and reactivity enhancement via electronic excitation**. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :1185, 1986.
- [73] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso. **Imaging of chemical-bond formation with the scanning tunneling microscope : NH₃ dissociation on Si(001)**. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :2071, 1987.
- [74] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso. **A scanning tunneling microscopy study of the reaction of Si(001)-(2x1) with NH₃**. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6 :508, 1988.
- [75] K. T. Queeney, Y. J. Chabal, and K. Raghavachari. **Role of interdimer interactions in NH₃ dissociation on Si(100)-(2x1)**. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :1046, 2001.
- [76] J. L. Bischoff, F. Lutz, D. Bolmont, and L. Kubler. **UPS differentiation between molecular NH₃ and partially dissociated NH₂ fragments adsorbed at low temperature on Si(001) surfaces**. *Surf. Sci. Lett.*, 248 :240, 1991.
- [77] T. Takaoka and I. Kusunoki. **Sticking probability and adsorption process of NH₃ on Si(100) surface**. *Surf. Sci.*, 412/413 :30, 1998.
- [78] E. Fattal, M. R. Radeke, G. Reynolds, and E. A. Carter. **Ab initio structure and energetics for the molecular and dissociative adsorption of NH₃ on Si(100)-2x1**. *J. Phys. Chem. B*, 101 :8658, 1997.
- [79] S.-H. Lee and M.-H. Kang. **First-principles study of the dissociative adsorption of NH₃ on the Si(100) surface**. *Phys. Rev. B*, 58 :4903, 1998.
- [80] X. Xu, S.-Y. Kang, and T. Yamabe. **Nitridation of Si(100)-(2x1) surface by NH₃ : A quantum chemical cluster model study**. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :076106, 2002.
- [81] M. Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu. **Microscopic observation of precursor-mediated adsorption process of NH₃ on Si(100)c(4x2) using STM**. *Phys. Rev. B*, 68 :235322, 2003.
- [82] O. N. Chung, H. Kim, J.-Y. Koo, and S. Chung. **Coadsorption patterns of NH₃ molecules on the Si(001) surface observed using scanning tunneling microscopy**. *Phys. Rev. B*, 74 :193312, 2006.
- [83] O. N. Chung, H. Kim, J.-Y. Koo, and S. Chung. **The ordering of the adsorbed NH₃ molecules across the Si dimer rows on the Si(001) surface**. *Surf. Sci. Lett.*, 602 :69, 2008.

- [84] J.-Y. Koo, H. Kim, O. N. Chung, and S. Chung. **Reply to the comment on : The ordering of the adsorbed NH₃ molecules across the Si dimer rows on the Si(001) surface** [*Surf. Sci.* 602 : L69, 2008]. *Surf. Sci.*, 602 :3763, 2008.
- [85] J. C. F. Rodriguez-Reyes and A. V. Teplyakov. **Cooperative nitrogen insertion processes : Thermal transformation of NH₃ on a Si(100) surface.** *Phys. Rev. B*, 76 :075348, 2007.
- [86] G.-M. Rignanese and A. Pasquarello. **Nitrogen 1s core-level shifts at the NH₃ saturated Si(001)-2x1 surface : a first-principles study.** *Surf. Sci. Lett.*, 490 :614, 2001.
- [87] S. Carniato, J.-J. Gallet, F. Rochet, G. Dufour, F. Bournel, S. Rangan, A. Verdini, and L. Floreano. **Characterization of hydroxyl groups on water-reacted Si(001)-2x1 using synchrotron radiation O 1s core-level spectroscopies and core-excited state density-functional calculations.** *Phys. Rev. B*, 76 :085321, 2007.
- [88] N. Franco, J. Avila, M. E. Davila, M. C. Asensio, D. P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, and A. M. Bradshaw. **Local structure of NH₂ on Si(100)-(2x1) and its effect on the asymmetry of the Si surface dimers.** *Phys. Rev. Lett.*, 79 :673, 1997.
- [89] Y. Widjaja and C. B. Musgrave. **Indirect adsorbate-adsorbate interactions mediated through the surface electronic structure of the Si(100) surface.** *J. Chem. Phys.*, 120 :1555, 2004.
- [90] J. H. G. Owen and D. R. Bowler. **Co-adsorption patterns of NH₃ on Si(001) : Comment on : The ordering of the adsorbed NH₃ molecules across the Si dimer rows on the Si(001) surface.** *Surf. Sci.*, 602 :3760, 2008.
- [91] G.-M. Rignanese and A. Pasquarello. **First-principles study of NH₃ exposed Si(001)-2x1 : Relation between N 1s core-level shifts and atomic structure.** *Appl. Phys. Lett.*, 76 :553, 2000.
- [92] K. C. Prince, M. Vondracek, J. Karvonen, M. Coreno, R. Camilloni, L. Avaldi, and M. de Simone. **A critical comparison of selected 1s and 2p core hole widths.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 101-103 :141, 1999.
- [93] T. Kato, S.-Y. Kang, X. Xu, and T. Yamabe. **Possible dissociative adsorption of CH₃OH and CH₃NH₂ on Si(100)-2x1 surface.** *J. Phys. Chem. B*, 105 :10340, 2001.
- [94] C. Mui, J. H. Han, G. T. Wang, C. B. Musgrave, and S. F. Bent. **Proton transfer reactions on semiconductor surfaces.** *J. Am. Chem. Soc.*, 124 :4027, 2002.
- [95] Y. Wang and G. S. Hwang. **Two-dimensional arrangement of CH₃NH₂ adsorption on Si(001)-2x1.** *Chem. Phys. Lett.*, 385 :144, 2004.

- [96] L. H. Reed and L. C. Allen. **Bond polarity index : Application to group electronegativity.** *J. Phys. Chem.*, 96 :157, 1992.
- [97] R. Konecny and D. J. Doren. **Adsorption of water on Si(100)-(2x1) : A study with density functional theory.** *J. Chem. Phys.*, 106 :2426, 1997.
- [98] C. B. Duke. **Semiconductor surface reconstruction : The structural chemistry of two-dimensional surface compounds.** *Chem. Rev.*, 96 :1237, 1996.
- [99] F. J. Himpsel, B. S. Meyerson, F. R. McFeely, J. F. Morar, and A. Taleb-Ibrahimi and J. A. Yarmoff. *Core-level spectroscopy at silicon surfaces and interfaces, Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, on photoemission and Photoabsorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation, Course CVIII, Varenna, 222, 1988, ed. by M. Campagna and R. Rosei, p. 203.* North Holland, Amsterdam, 1990.
- [100] A. I. Shkrebtii and R. Del Sole. **Microscopic calculation of the optical properties of Si(100)-2x1 : symmetric versus asymmetric dimers.** *Phys. Rev. Lett.*, 70 :2645, 1993.
- [101] H. Koh, J. W. Kim, W. H. Choi, and H. W. Yeom. **Reinvestigation of the Si 2p photoemission line shape from a clean Si(001)c(4x2) surface.** *Phys. Rev. B*, 67 :073306, 2003.
- [102] F. Rochet, F. Jolly, F. Bournel, G. Dufour, F. Sirotti, and J.-L. Cantin. **Ethylene on Si(001)-2x1 and Si(111)-7x7 : X-ray photoemission spectroscopy with synchrotron radiation.** *Phys. Rev. B*, 58 :11029, 1998.
- [103] H. Liu and R.J. Hamers. **An X-ray photoelectron spectroscopy study of the bonding of unsaturated organic molecules to the Si(001) surface.** *Surf. Sci.*, 416 :354, 1998.
- [104] A. Kim, M. A. Filler, S. Kim, and S. F. Bent. **Ethylenediamine on Ge(100)-2x1 : The role of interdimer interactions.** *J. Phys. Chem. B*, 109 :19817, 2005.
- [105] M. Z. Zgierski and Z. K. Smedarchina. **Auto-catalytic effect in ammonia dissociation on Si(100) surface : First-principles model study.** *Europhys. Lett.*, 63 :556, 2003.
- [106] J.-H. Cho and L. Kleinman. **Contrasting structural and bonding properties of trimethylamine and dimethylamine adsorbed on Si(001).** *Phys. Rev. B*, 68 :245314, 2003.
- [107] A. J. Mayne, A. R. Avery, J. Knall, T. S. Jones, G. A. D. Briggs, and W. H. Weinberg. **An STM study of the chemisorption of C₂H₂ on Si(001)(2x1).** *Surf. Sci.*, 284 :247, 1993.

- [108] A. Fink, W. Widdra, W. Wurth, C. Keller, M. Stichler, A. Achleitner, G. Comelli, S. Lizitz, A. Baraldi, and D. Menzel. **Core-level spectroscopy of hydrocarbons adsorbed on Si(100)-(2x1) : A systematic comparison.** *Phys. Rev. B*, 64 :045308, 2001.
- [109] M. P. Seah and W. A. Dench. **Quantitative electron spectroscopy of surfaces : a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids.** *Surf. Interface Anal.*, 1 :2, 1979.
- [110] J. Wang, C. Morin, L. Li, A. P. Hitchcock, A. Scholl, and A. Doran. **Radiation damage in soft X-ray microscopy.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 170 :25, 2009.
- [111] L. Gregoratti, T. O. Montes, A. Locatelli, and M. Kiskinova. **Beam-induced effects in soft X-ray photoelectron emission microscopy experiments.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 170 :13, 2009.
- [112] B. L. Henke, J. Liesegang, and S. D. Smith. **Soft-X-ray-induced secondary-electron emission from semiconductors and insulators : Models and measurements.** *Phys. Rev. B*, 19 :3004, 1979.
- [113] S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, and M. Kiskinova. **Artefact formation in scanning photoelectron emission microscopy.** *Ultramicroscopy*, 75 :35, 1998.
- [114] P. E. Laibinis, R. L. Graham, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides. **X-ray damage to CF₃CO₂-terminated organic monolayers on Si/Au : Principal effect of electrons.** *Science*, 254 :981, 1991.
- [115] R. L. Graham, C. D. Bain, H. A. Biebuyck, P. E. Laibinis, and G. M. Whitesides. **Damage to CF₃CONH-terminated organic self-assembled monolayers (SAMs) on Al, Ti, Cu, and Au by Al k_α X-rays is due principally to electrons.** *J. Phys. Chem.*, 97 :9456, 1993.
- [116] G. Beamson and D. Briggs. **Degradation of poly(vinyl alcohol) thin films during monochromatized XPS : Substrate effects and X-ray intensity dependence.** *Surf. Interface Anal.*, 26 :343, 1998.

Le greffage chimique et l'assemblage supramoléculaire de molécules organiques sur les semi-conducteurs est une approche intéressante pour la fabrication de dispositifs dans le domaine de l'électronique moléculaire. En particulier, la surface de silicium orientée (001), reconstruite 2×1 , peut être utilisée comme un gabarit pour greffer des molécules organiques de façon organisée dans des conditions de ultra haut vide. Cependant, les molécules bifonctionnelles conduisent à des géométries d'adsorption multiples, qu'il est nécessaire de comprendre afin de pouvoir les contrôler.

Les spectroscopies de photoémission et d'absorption X, associées à des calculs DFT de structures électroniques, ont permis de déterminer les modes d'adsorption de l'ammoniac, de l'éthylènediamine, du 1-4 diaminobutane et du N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine sur la surface Si(001)- 2×1 . Dans ce dernier cas, une évolution des modes d'adsorption, en fonction de la dose d'exposition et d'irradiation a également pu être mise en évidence.

Mots clés : Rayonnement synchrotron, Spectroscopie de photoémission (XPS), Spectroscopie d'absorption X (NEXAFS), Simulation de structures électroniques (DFT), Surface de silicium, Amines, Ammoniac.

The fabrication of hybrid organic/inorganic semiconductor structures is the subject of a worldwide research effort due to possible applications in the field of organic electronics. In particular, the (001) oriented silicon, reconstructed 2×1 , can be used as a template to graft ordered organic arrays via the reaction of molecular functionalities (π bonds, amines etc.) with the surface silicon dangling bonds in ultra high vacuum (UHV) conditions. However, the most interesting molecular objects (dyes, molecular wires, actuators etc.) directly grafted on a semiconductor surface are multifunctional, which often leads to competitive reactions and subsequently to multiple adsorption geometries.

The use of photoemission and X-ray absorption spectroscopy, combined with Density Functional Theory calculations of core excited states, has enabled the precise determination of adsorption geometries of four molecules, which display an amine function : ammonia, ethylènediamine, 1-4 diaminobutane and N,N,N',N' tetramethylethylenediamine (TMEDA). In the TMEDA case, an evolution of the adsorption modes, depending on the exposition and irradiation doses, has also been highlighted.

Keywords : Synchrotron radiation, X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS), Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS), Simulation of electronic structures (DFT), Silicon surface, Amines, Ammonia.