



Quand une molécule réagit avec les atomes de surface du silicium : décryptage d'une réaction chimique à deux vitesses

Le silicium est le composé de base de la microélectronique. Depuis quelques années, des recherches sont menées pour développer l'électronique moléculaire où des molécules fonctionnelles uniques sont utilisées comme interrupteurs, diodes, transistors... Il est donc tentant d'intégrer ces molécules organiques dans la technologie du silicium. La difficulté est que ces molécules possèdent généralement plusieurs fonctions chimiques compliquant ainsi leur greffage. Le contrôle du dépôt de molécules simples sur la face cristalline dite "technologique" du silicium, la face (100), est la clé pour développer de tels composants hybrides.

Des chercheurs de l'équipe "Physico-chimie et dynamique des surfaces" de l'INSP, en collaboration avec une équipe de théoriciens de Rome, ont déterminé la géométrie de l'éthylène (C₂H₄) adsorbé sur la surface Si (100). Cette molécule est un modèle pour étudier le comportement d'une double liaison C=C sur la surface de silicium. De plus, le suivi en temps réel du dépôt d'éthylène a montré que celui-ci se fait en deux étapes distinctes, ce qui n'était pas a priori attendu, du fait qu'un seul type de site d'adsorption existe sur cette surface. Les chercheurs ont reproduit très précisément cette cinétique d'adsorption au moyen d'un modèle statistique, qui oblige à revisiter les modèles classiques de cinétiques.

La surface de silicium (100), lorsqu'elle est préparée sous ultra vide, se reconstruit pour former des dimères de silicium parfaitement alignés (Figure 1). Elle peut ainsi servir de gabarit pour la formation de couches moléculaires, afin d'obtenir des nanostructures organiques en surface.

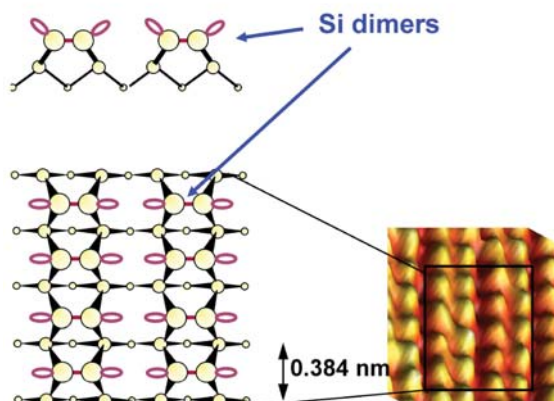


Figure 1
Vue de profil et du dessus de la surface Si(100). Cliché en relief par STM.

Les dimères de silicium qui possèdent deux liaisons pendantes (i.e. des orbitales électroniques à moitié vides) sont très réactifs. Les molécules d'éthylène peuvent se lier aux dimères a priori selon deux modes, la conformation "bridge" (pont) et la conformation "on-top" (en-dessus) ; la double liaison C=C de l'éthylène se casse et son orbitale π forme deux liaisons covalentes simples avec les liaisons pendantes des deux dimères voisins (premier cas) ou d'un seul dimère (deuxième cas), comme illustré sur la figure 2. En comparant la mesure de l'anisotropie optique de la surface effectuée à l'INSP avec les calculs *ab initio* faits à Rome, les chercheurs ont montré que, quel que soit le recouvrement (une demi-monocouche ou une complète), les molécules adoptent le mode "on-top", alors même que cette configuration n'est pas la plus stable pour la monocouche complète. Ceci s'explique par la barrière d'énergie que les molécules ne peuvent franchir à température ambiante pour passer d'une configuration à une autre.

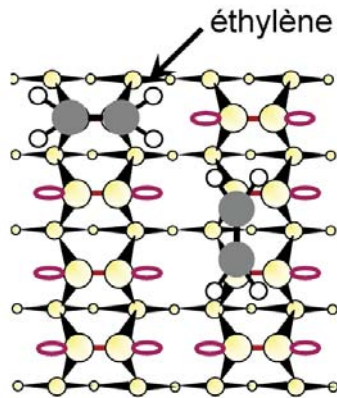


Figure 2

Molécules d'éthylène en positions "on-top" (gauche) et "bridge" (droite).

Pour suivre la cinétique d'adsorption de l'éthylène sur cette surface, les chercheurs ont utilisé une autre méthode optique ultra-sensible, la spectroscopie de réflectivité différentielle de surface, qui permet de mesurer *in situ* les variations de réflectivité optique de l'échantillon au cours du dépôt de molécules. Cette technique permet de mettre en évidence la présence de seulement quelques molécules en surface. Tous les sites d'adsorption du silicium étant identiques (une molécule d'éthylène sur un dimère de silicium), on s'attend à une cinétique "classique", décrite par le modèle de Langmuir, où la probabilité d'adsorption d'une molécule est proportionnelle au nombre de sites disponibles. Or, il a été montré que la cinétique se fait en deux étapes ; la première étape facile conduit à un peu moins d'une demi-monocouche, chaque molécule d'éthylène étant fixée à un dimère sur deux le long d'une rangée de dimères (Figure 3).

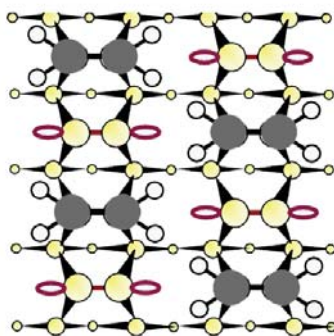


Figure 3

$\frac{1}{2}$ monocouche.

La seconde étape est plus lente d'environ trois ordres de grandeur et conduit à une monocouche complète, les molécules supplémentaires devant se "glisser" entre les molécules déjà adsorbées. Cette cinétique est décrite dans la figure 4, en échelle linéaire et en échelle logarithmique, où le palier correspondant à environ 1/2 monocouche est bien mis en évidence. Cette cinétique d'adsorption n'est pas reproduite par les modèles habituels décrits dans les ouvrages traitant de l'adsorption de gaz, tels que le modèle de Langmuir (en noir) ou le modèle plus sophistiqué de Kisljuk (en bleu). Les chercheurs de l'INSP ont de ce fait développé un modèle de "tir au hasard", dit de Monte Carlo. Le mécanisme utilisé est le suivant : quand une molécule arrive sur un dimère isolé, elle se colle avec une probabilité égale à 1 ; si elle arrive sur un dimère déjà occupé, elle peut soit diffuser, soit repartir dans la phase gaz ; si elle arrive sur un dimère libre mais voisin d'un dimère occupé, elle se colle avec une probabilité très réduite, à cause d'effets répulsifs avec les molécules voisines, ou diffuse. Cette probabilité de collage très réduite (d'un facteur 500) est le principal paramètre à déterminer et donne la courbe rouge de la figure 4, en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

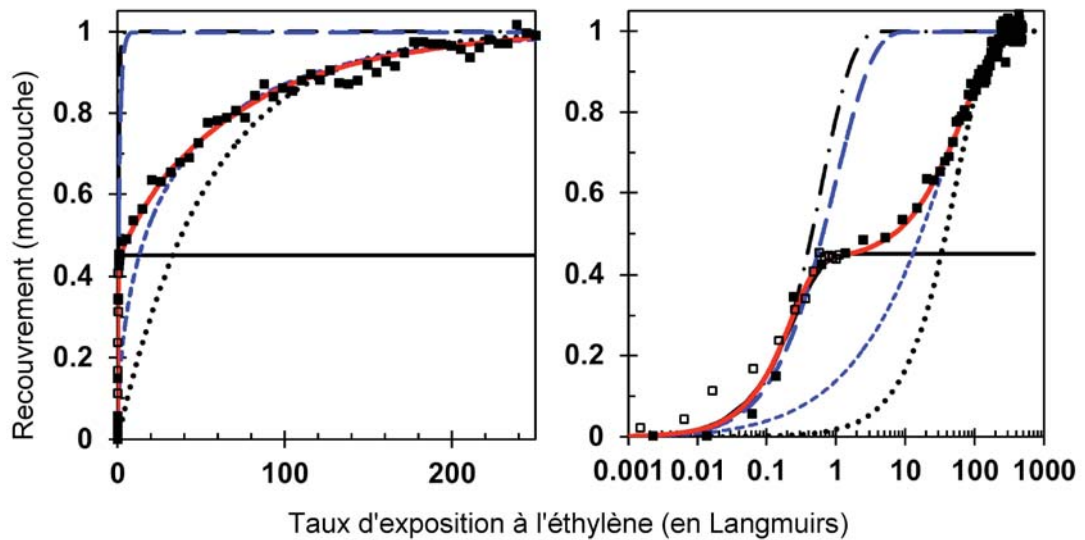


Figure 4

Carrés noirs pleins ou vides : points expérimentaux. Courbes noires : modèle de Langmuir en utilisant différents paramètres adaptés. Courbes bleues : modèle de Kisiuk en utilisant différents paramètres. Courbe rouge : modèle de Monte Carlo.

Cette étude permet de comprendre le détail de la réaction d'une molécule avec la surface de silicium et notamment de connaître les conditions pour réaliser une couche organique complète et homogène. Dès lors que l'on veut utiliser des molécules pour assurer des fonctions électroniques, optiques ou de réactivité, on cherche à préparer des couches moléculaires les plus uniformes possible et la complexité de la réactivité chimique est souvent un obstacle pour maîtriser cette uniformité. Le phénomène mis en évidence ici ouvre ainsi la voie à une meilleure compréhension, à l'échelle de la molécule, des processus d'adsorption et d'interaction mis en jeu, par exemple dans la catalyse, dans les capteurs, ou dans les séparateurs de gaz.

Références

"Unusual Two-Stage Kinetics of Ethylene Adsorption on Si(100) Unraveled by Surface Optical Spectroscopy and Monte Carlo Simulation"

R. Coustel, Y. Borensztein, N. Witkowski, O. Pluchery

Physical Review Letters 111, 096103 (2013)

"Adsorption of small hydrocarbon molecules on Silicon surfaces: ethylene on Si(001)"

M. Marsili, N. Witkowski, O. Pulci, O. Pluchery, P. L. Silvestrelli, R. Del Sole, Y. Borensztein

Physical Review B 77, 125337 (2008)

Contact

Yves.Borensztein@insp.jussieu.fr