



DIRECTION DES SCIENCES DE LA MATIERE,
INSTITUT RAYONNEMENT MATIÈRE DE SACLAY

SERVICE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES SURFACES ET DES INTERFACES

Thèse SPCSI

Xavier LEFEVRE

Le 22/10/2012 à 14h00

Amphi P. Faurre - Ecole Polytechnique - Palaiseau (91120)

Greffage de molécules "push-pull" sur germanium : vers la passivation électrique

Résumé : Les excellentes propriétés électroniques du germanium limitées par la faible qualité isolante de son oxyde rendent le développement de nouveaux matériaux diélectriques nécessaires. En outre, la sensibilité du germanium requiert la création d'une couche passivante de surface pour le protéger. Bien que de nombreuses études soient réalisées pour le développement de nouveaux diélectriques inorganiques, ce projet de recherche en rupture concerne la conception, la réalisation et le développement de film mince diélectrique organique passivant sur le germanium pour des applications en nanoélectronique. Le travail réalisé porte principalement sur la synthèse de nouvelles molécules « push-pull » (systèmes conjugués linéaires portant de part et d'autres un groupe donneur et un groupe accepteur) et sur la fonctionnalisation du germanium.

Plusieurs nouveaux systèmes donneur-accepteur ainsi que des systèmes conjugués linéaires contenant une fonction d'ancrage ont été synthétisés selon de nouvelles voies. En particulier, une série de dérivés azobenzène contenant différents accepteurs (groupes fluorés, pyridinium, nitro) et donneurs (amines, alcoyl) ainsi que des fonctions d'ancrage variées (thiol, acide carboxylique, sel de diazonium, triazene) a été obtenue. En parallèle, la préparation et la fonctionnalisation de surfaces de germanium ont été étudiées. Un nouveau procédé permettant d'enlever l'oxyde natif de la surface et d'obtenir des surfaces halogénées de faible rugosité a été développé. Les substrats de germanium ont été fonctionnalisés par des thiols mais également par des sels de diazonium. Ce nouveau processus de greffage spontané a permis d'abaisser considérablement le temps de réaction (15 minutes de greffage spontané des sels de diazonium contre 3 jours pour la formation de monocouches auto-assemblées de thiols) tout en travaillant dans des conditions douces. Les films minces ainsi obtenus présentent une stabilité comparable à celles des monocouches de thiols. Des systèmes conjugués linéaires ont été greffés à la fois sous forme de thiol et sous forme de sels de diazonium afin de déterminer l'influence du noyau aromatique sur la formation du film et sur ses propriétés. Enfin, les systèmes « push-pull » ont également été greffés. Des premières études électroniques sur or avec les systèmes conjugués linéaires ont été réalisées. Ces études ont été étendues au germanium et laissent envisager des résultats significatifs avec les molécules « push-pull ».

Mots Clés : *Synthèse de systèmes push-pull, fonctionnalisation du germanium, diélectrique organique, films minces*

Abstract:

Despite its excellent electronic properties, germanium is limited by the low passivation of its oxide. Therefore, new dielectrics must be developed. Furthermore, germanium sensitivity requires the creation of a passivation layer on the surface. Even if numerous studies were carried out on new inorganic dielectrics, this research project concerns the design, the realization and the development of thin passivating organic dielectric films on germanium for nanoelectronics applications. This work principally involves the synthesis of new push-pull molecules (π -conjugated systems bearing a donor and an acceptor part) and germanium functionalization.

New donor-acceptor systems and π -conjugated linear systems containing an anchoring group were synthesized through new ways. In particular, a series of azobenzene derivatives with different acceptors (fluorinated groups, pyridinium, nitro) and donors (amines, alkoxy) and various anchoring groups (thiol, carboxylic acid, diazonium salt, triazene) was obtained. Meanwhile, preparation and functionalization of germanium surfaces was studied. A new process to etch the native oxide and obtain halogenated surfaces with low roughness was developed. Germanium substrates were then functionalized with thiol but also with diazonium salts. This new spontaneous grafting process considerably decreased the reaction time (15 minutes spontaneous grafting of diazonium salts against 3 days for self-assembled monolayers of thiol formation) in mild conditions. Thin films obtained present stability similar to the one of thiol monolayers. π -conjugated linear systems were grafted both as thiol and diazonium salt to probe the influence of the aromatic core on the film formation and properties. Finally, push-pull systems were also grafted. Electronic studies on gold with π -conjugated systems were realized. These studies were extended to germanium and allow expecting significant results with push-pull molecules.

Keywords: *push-pull systems synthesis, germanium functionalization, organic dielectrics, thin films*