

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité  
Physique et Chimie des Matériaux

ED389 : Physique de la Particule à la Matière Condensée

Présentée par  
**Sophie BOUDET**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Auto-assemblage moléculaire de  
bisphthalocyanines de lutétium : organisation,  
structure et propriétés optiques**

*Thèse dirigée par Nadine Witkowski et Yves Borensztein*

Date de soutenance : 13 décembre 2011

Devant le jury composé de :

PAGET Daniel	Rapporteur
PAULY Alain	Rapporteur
BOUVET Marcel	Examineur
COTE Denis	Examineur
WITKOWSKI Nadine	Directrice de thèse

# Remerciements

Le travail que je présente dans ce mémoire a été réalisé à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) dirigé par Bernard Perrin que je remercie sincèrement pour son accueil.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Nadine Witkowski, directrice et porteuse de ce projet, pour son encadrement et la confiance qu'elle m'a témoignée. Je lui suis infiniment reconnaissante de m'avoir fait partager sa passion pour les phtalocyanines ! Je la remercie tout particulièrement pour l'attention qu'elle a portée au bon déroulement de ma thèse, tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je remercie également Yves Borensztein, co-directeur de ce projet, pour son soutien, pour le savoir qu'il m'a transmis et toute la disponibilité dont il a fait preuve au cours de ma thèse.

Un grand merci aussi à toutes celles et à tous ceux que j'ai eu la chance de rencontrer et avec lesquels j'ai travaillé au cours de ces trois années.

A commencer par Ieva Bidermane, doctorante de l'équipe avec laquelle j'ai eu le plaisir de travailler et de partager des moments inoubliables comme les nombreux transferts qui nous ont donnés des sueurs froides, les longues séances de STM que nous avons passées à attendre «LA molécule», les journées interminables d'expériences en synchrotron, les soirées au laboratoire, les conférences où nous sommes vite devenues les « Misphtalocyanines de lutétium ». Je n'oublierai jamais Ieva et j'espère pouvoir à nouveau partager des travaux de recherche avec elle. En attendant, je lui souhaite bon courage pour la fin de sa thèse !

Je remercie également Sébastien Royer, assistant-ingénieur sans lequel les expériences présentées dans ce manuscrit n'auraient pu voir le jour. Au quotidien, Sébastien m'a toujours

apporté l'aide dont j'avais besoin sur le plan technique. Je pense notamment aux pannes récurrentes de la manip de RAS... et bien sûr, pour lui faciliter la tâche, la panne n'était jamais la même ! Un grand merci pour cette aide précieuse et surtout pour sa bonne humeur, et le soutien moral qu'il m'a apporté chaque jour.

Je remercie tous les membres de l'équipe Physico-Chimie des surfaces fonctionnelles, au sein de laquelle j'ai travaillé et évolué dans une très bonne ambiance. Je remercie particulièrement Olivier Pluchery avec lequel j'ai aimé partager et discuter science « au chevet de la manip ». Je remercie de même Bernard Croset, Ahmed Naitabdi, Emanuelle Lacaze, Geoffroy Prévot, Delphine Coursault, Michel Goldmann, Zineb Guennouni, Bruno Gallas et tous les autres qui se reconnaîtront sans aucun doute.

Je remercie les équipes avec lesquelles j'ai travaillé dans les divers synchrotrons : l'équipe de Fausto Sirotti pour les expériences menées au synchrotron Soleil, un grand merci à Mathieu et Mario pour leur patience et leur bonne humeur. De même, je remercie l'équipe de Carla Puglia et Annette Pietzsch pour les expériences menées au synchrotron MaxLab en Suède et pour leur disponibilité et leur confiance.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus chaleureux à toute mon équipe de stage M2, l'équipe de Géomicrobiologie de l'IMPMC. Merci à Stéphanie Finet, Fériel Skouri-Panet et François Guyot qui m'ont permis de confirmer ma passion pour les sciences pluridisciplinaires et m'ont donné l'envie de poursuivre dans la recherche.

Je remercie les membres du jury d'avoir jugé, rapporté et discuté ce travail. J'en profite également pour remercier Marcel Bouvet pour avoir synthétisé les molécules de bisphthalocyanines de lutétium et grâce auquel ce projet a vu le jour.

Je remercie tous mes amis - doctorants et stagiaires - avec lesquels j'ai eu le plaisir de passer de très bons moments et je tiens à remercier tout particulièrement Amaury et François qui ont toujours été présents et à l'écoute et dont l'amitié restera bien après ces années.

Je remercie mes meilleures amies Amel, Jalila et Mona, rencontrées au cours de mes études à l'université Pierre et Marie Curie, pour nos longues heures à travailler la physique et nos longues discussions... parfois 'moins scientifiques' !

Je remercie immanquablement toute ma famille, à mes côtés depuis toujours, et plus encore mes parents, Martine et Michel, ainsi que ma sœur Julie, Arthur, la petite Jeanne et Romain pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté au quotidien durant ces années, pour leurs nombreux conseils et les multiples relectures du manuscrit dans des délais souvent très contraints !

Un grand merci à tous !



# Résumé

*La pollution étant une préoccupation à l'échelle mondiale, la demande en détecteurs de gaz plus fiables et moins coûteux est un enjeu majeur à l'heure actuelle. Dans un souci d'améliorer ces dispositifs, le projet de thèse a consisté à caractériser tout particulièrement les films de bisphthalocyanines de lutétium, ceux-ci formant la couche sensible de certains capteurs de gaz déjà existants. En combinant des outils de caractérisation structurale locale (STM, AFM) et des mesures de spectroscopies globales (SRDS, RAS et NEXAFS), nous avons interprété les propriétés optiques de films de  $Pc_2Lu$  élaborés sous vide. Nous avons aussi montré comment ces propriétés, reliées à la morphologie des films, sont largement influencées par le type de substrat utilisé, l'épaisseur des films formés et les conditions expérimentales d'élaboration. Les surfaces de silicium  $Si(100)$  étudiées sont des surfaces vicinales constituées de nombreuses double-marches à leur surface. Pour étudier les propriétés optiques et suivre en temps réel la croissance des films moléculaires, les techniques de spectroscopies optiques différentielles sensibles aux surfaces (SRDS, RAS) ont été utilisées. Des décalages en énergie sur les spectres SRDS, interprétés dans le cadre théorique des milieux effectifs, ont pu être attribués à des modifications structurales des films survenant en cours de croissance. Les microscopies STM et AFM ont permis de confirmer les hypothèses de croissance. La RAS s'est avérée être un outil puissant pour déterminer l'orientation des dipôles de transition impliqués dans la structuration des films et nous avons pu estimer le pourcentage de molécules orientées selon les conditions de préparation des films. L'auto-assemblage moléculaire est ainsi considéré aujourd'hui comme l'une des voies les plus prometteuses pour contrôler efficacement l'organisation des matériaux organiques et les intégrer dans des dispositifs hybrides. Nous montrons entre autres dans cette étude que pour former des films auto-assemblés, il est intéressant de disposer d'un substrat passivé pour favoriser les interactions intermoléculaires, et structuré pour guider l'orientation des molécules au sein des films formés, le début de croissance jouant un rôle fondamental dans la structuration des films.*



# Abstract

*As pollution is becoming a worldwide concern, the demand for more reliable and less costly gas sensors is now becoming a major issue. In order to improve these devices, our research project especially consisted in characterizing the  $Pc_2Lu$  films which form the sensitive layer of already existing gas sensors. By combining the local spectroscopy characterization techniques such as STM and AFM as well as global spectroscopy techniques like SRDS, RAS and NEXAFS we interpreted the optical properties of  $Pc_2Lu$  thin films prepared under UHV. We also showed how these properties linked to the film morphology are influenced by the type of substrate used, by the thickness of the film formed and by the experimental conditions of elaboration. The silicon surfaces we studied are vicinal surfaces - in other words monodomain surfaces consisting in many steps (optical anisotropy). We used the two complementary surface sensitive optical spectroscopies namely Surface Differential Reflectivity Spectroscopy (SDRS) and Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS) to study the optical properties and to follow the growth of the molecular films. Energy shifts on the SRDS spectra, theoretically interpreted in the Maxwell-Garnett effective medium model, were assigned to structural changes in films during their growth. Thanks to STM and AFM microscopies, these growth hypotheses were confirmed. RAS proved to be a powerful tool to determine the orientation of dipole transitions implied in the structure of the films and we were able to estimate the percentage of oriented molecules depending on the conditions in which the films were prepared. Molecular self-assembly is nowadays seen as an attractive response to control more effectively the organization of organic materials and to use them in different hybrid devices. Among other things, we also showed in our study that to create self-assembled films, it is interesting to get a substrate which is on the one hand passivated to favour the intermolecular interactions and on the other, structured to guide the molecular orientation within the created films in so far as the beginning of growth plays a major role in the structure of the film.*





# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 Techniques expérimentales et méthodes</b>	<b>17</b>
1.1 Système ultra haut vide (UHV) . . . . .	18
1.2 Préparation des échantillons . . . . .	20
1.3 Techniques expérimentales . . . . .	24
1.3.1 Spectroscopies optiques . . . . .	25
1.3.1.1 Spectroscopie de réflectivité différentielle de surface SRDS	25
1.3.1.2 Spectroscopie de réflectance anisotrope RAS . . . . .	27
1.3.1.3 Ellipsométrie . . . . .	34
1.3.1.4 Spectroscopie infrarouge FTIR . . . . .	35
1.3.1.5 Spectroscopie UV-visible . . . . .	36
1.3.2 Spectroscopies électroniques . . . . .	37
1.3.2.1 Photoémission XPS . . . . .	37
1.3.2.2 Absorption X NEXAFS . . . . .	38
1.3.3 Microscopies à sonde locale . . . . .	40
1.3.3.1 Microscopie à effet tunnel . . . . .	40
1.3.3.2 Microscopie à force atomique . . . . .	45
1.4 Modèles optiques . . . . .	46
1.4.1 Relations de Fresnel pour le modèle à trois couches . . . . .	46
1.4.2 Approximation des relations de Fresnel pour le modèle à trois couches	49

1.4.2.1	Calcul approximé du signal SRDS : couche isotrope et homogène . . . . .	49
1.4.2.2	Calcul approximé du signal RAS : couche anisotrope et homogène . . . . .	50
1.4.3	Théorie de milieu effectif : couche inhomogène . . . . .	51
1.4.3.1	Modèle de Maxwell-Garnett . . . . .	51
1.4.3.2	Cas de particules anisotropes . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Le système étudié</b>	<b>55</b>
2.1	Surface de silicium (100)-2x1 . . . . .	56
2.1.1	Le silicium massif . . . . .	56
2.1.1.1	Structure cristallographique . . . . .	56
2.1.1.2	Structure électronique et propriétés optiques . . . . .	56
2.1.2	Structure de la surface Si(100)-2x1 . . . . .	58
2.1.2.1	Structure . . . . .	58
2.1.2.2	Surface vicinale 4° de Si(100)-2x1 . . . . .	59
2.1.3	Propriétés électroniques de la surface Si(100) reconstruite 2x1 . . . . .	60
2.1.4	Propriétés optiques de la surface vicinale 4° Si(100)-2x1 . . . . .	61
2.1.5	Réactivité chimique de la surface Si(100)-2x1 propre . . . . .	64
2.2	Bisphthalocyanines de lutétium . . . . .	66
2.2.1	Généralités sur les phthalocyanines . . . . .	66
2.2.2	Structure . . . . .	67
2.2.2.1	Molécule individuelle . . . . .	67
2.2.2.2	Poudre de $Pc_2Lu$ . . . . .	68
2.2.3	Propriétés optiques . . . . .	69
2.2.4	Caractérisation des $Pc_2Lu$ sous forme de poudre . . . . .	71
2.2.4.1	Spectres UV-visibles . . . . .	71
2.2.4.2	Spectres infrarouges . . . . .	73
2.2.4.3	Spectre XPS . . . . .	74
2.2.5	Film élaboré par évaporation de la poudre de $Pc_2Lu$ à une température de sublimation de 270 °C : présence de $PcH_2$ . . . . .	76
2.2.5.1	Spectre UV-visible de réflectivité : SRDS . . . . .	76
2.2.5.2	Spectre XPS . . . . .	77
2.2.5.3	Température de sublimation des $Pc_2Lu$ . . . . .	78

2.2.6	Films minces de $Pc_2Lu$ . . . . .	79
2.2.6.1	Cristallites moléculaires de $Pc_2Lu$ . . . . .	79
2.2.6.2	Films obtenus par évaporation thermique sous vide . . . . .	82
2.2.6.3	Films de Langmuir-Blodgett . . . . .	85
<b>3</b>	<b>Dépôt de <math>Pc_2Lu</math> sur des surfaces isotropes</b>	<b>87</b>
3.1	Dépôt sur le silicium (100) oxydé . . . . .	88
3.1.1	Propriétés optiques des films de $Pc_2Lu$ . . . . .	88
3.1.2	Morphologie des films . . . . .	91
3.1.3	Fonction diélectrique des films de $Pc_2Lu$ (ellipsométrie) . . . . .	92
3.2	Dépôt sur le verre . . . . .	95
3.2.1	Propriétés optiques des films de $Pc_2Lu$ . . . . .	95
3.2.2	Morphologie - AFM . . . . .	98
3.3	Conclusion . . . . .	99
3.3.1	Mode de croissance sur silicium oxydé . . . . .	99
3.3.2	Mode de croissance sur verre . . . . .	99
<b>4</b>	<b>Dépôt de <math>Pc_2Lu</math> sur des surfaces anisotropes</b>	<b>101</b>
4.1	Dépôt sur Si(100)-2x1 propre, vicinal $4^\circ$ . . . . .	103
4.1.1	Premières étapes de croissance - Morphologie et géométrie d'adsorption . . . . .	103
4.1.1.1	Molécules individuelles de $Pc_2Lu$ . . . . .	103
4.1.1.2	Molécules de $Pc_2Lu$ à saturation . . . . .	111
4.1.1.3	Réponse optique - De la molécule isolée à la monocouche . . . . .	114
4.1.2	Croissance et propriétés optiques des films formés . . . . .	115
4.1.2.1	Suivi en SRDS : étapes de croissance . . . . .	115
4.1.2.2	Suivi en RAS : organisation des films . . . . .	125
4.1.3	Conclusion . . . . .	131
4.2	Dépôt sur Si(100)-2x1 hydrogéné, vicinal $4^\circ$ . . . . .	132
4.2.1	Elaboration des films de $Pc_2Lu$ à "haute pression" . . . . .	132
4.2.1.1	Croissance . . . . .	132
4.2.1.2	Organisation . . . . .	137
4.2.1.3	Conclusion . . . . .	138
4.2.2	Elaboration des films de $Pc_2Lu$ à "basse pression" . . . . .	139

4.2.2.1	Molécules individuelles de $Pc_2Lu$ - Morphologie et géométrie d'adsorption . . . . .	139
4.2.2.2	Début de croissance des films . . . . .	144
4.2.2.3	Croissance des films . . . . .	145
4.2.2.4	Contamination des films . . . . .	147
4.2.2.5	Organisation des films . . . . .	151
4.2.2.6	Conclusion . . . . .	152
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>155</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>159</b>

# Introduction

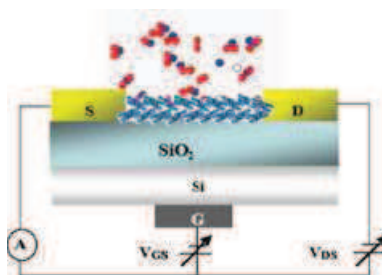
*”Le ciel était d’un bleu hivernal splendide, qui en paraissait presque artificiel ; un bleu de phtalocyanine.” - Michel Houellebecq.*

Depuis le siècle dernier, les activités humaines ont produit d’énormes émissions de gaz polluants dans l’atmosphère. En raison des incidences de la pollution sur l’environnement, qui est l’une des préoccupations principales de beaucoup de gouvernements aujourd’hui, de nouvelles réglementations concernant l’émission de gaz polluants sont apparues à l’échelle européenne ou même mondiale. Ces nouvelles normes, sur la qualité de l’air, ont augmenté la demande mondiale de détecteurs de polluants, dont le marché devrait atteindre 550 millions de dollars en 2012 ; c’est pourquoi la mise au point de nouveaux capteurs de gaz, plus fiables, plus sensibles, plus sélectifs et moins chers à produire est un enjeu majeur à l’heure actuelle.

En réponse à ces problématiques, de nombreux dispositifs hybrides (organiques / semi-conducteurs), basés sur le principe du transistor à effet de champ, ont fait leur apparition depuis les années 2000 pour le développement de nouveaux capteurs, en raison de leur coût bas, leur sensibilité élevée et surtout pour leur intégration facile dans des dispositifs de microélectronique. En effet, l’intérêt de pouvoir déposer des molécules organiques sur des semi-conducteurs permet d’allier les propriétés des matériaux organiques (flexibilité, conductivité, affinité chimique,...) aux dispositifs électroniques existants [135].

Dans les OFET (Organic Field Effect Transistor) et autres dispositifs connexes, la couche moléculaire sensible est déposée sur un substrat diélectrique de silicium entre deux contacts électriques en métal : le drain et la source.

Lorsqu’un champ électrique est appliqué, le mouvement des porteurs de charge de la couche organique sensible induit un courant drain-source qui est modifié en présence des molécules cibles (Cf. figure 1). De nombreuses études ont déjà été menées sur ce type de

FIGURE 1 – *Principe de l'OFET.*

dispositifs utilisant des phtalocyanines (Pc) comme couche organique sensible [25, 57]. Ces molécules ont été largement utilisées comme pigment dans l'industrie textile, pour les encres ou encore dans les peintures depuis leur découverte au début du XXI<sup>ème</sup> siècle. Outre leurs propriétés chromophores, les phtalocyanines présentent des propriétés optiques, électroniques et chimiques intéressantes qui ont pu être exploitées dans des applications aussi diverses que les cellules photovoltaïques [57, 134], les transistors à effet de champ (OFET) utilisés pour les capteurs de gaz [25, 57], les LED organiques [66] ou les piles à combustible [14].

Bien que ces molécules soient étudiées depuis de très nombreuses années, elles suscitent encore à l'heure actuelle une forte mobilisation des différentes communautés de chercheurs en chimie, en physique ou en ingénierie. Dans un souci d'améliorer les performances des dispositifs déjà existants, le projet de ma thèse a consisté en l'étude fondamentale de la croissance de films de phtalocyanines dont la structure et les propriétés optiques varient en fonction des conditions expérimentales de préparation.

Le choix d'étudier plus spécifiquement les bisphthalocyanines de lutétium ( $Pc_2Lu$ ) a été guidé par les études déjà réalisées par M. Bouvet et J. Brunet sur la structure et la réactivité de films de  $Pc_2Lu$  intégrés dans des capteurs de gaz. Ils ont ainsi pu mettre en évidence des changements importants dans la conductivité de ces films, préparés par différentes techniques [98], les films préparés sous vide présentant une meilleure sensibilité que ceux préparés par la méthode de Langmuir Blodgett. Notons que les fortes interactions  $\pi - \pi^*$  entre les deux macrocycles du complexe sandwich de  $Pc_2Lu$  et la présence d'un électron célibataire dans son gap sont à l'origine de ses propriétés remarquables et la différence des phtalocyanines simples. De plus, la bisphthalocyanine de lutétium est considérée comme le premier semi-conducteur moléculaire intrinsèque [85].

L'organisation et l'orientation de ce type de molécules sont fortement influencées par le substrat et les conditions de préparation.

De ce fait, le travail de thèse, dans un premier temps, a été de maîtriser l'élaboration par évaporation sous vide de films organiques modèles et réels sur différents substrats inorganiques (verre, silicium) dans différentes conditions expérimentales, et pour différentes épaisseurs. Les substrats de silicium oxydé et de verre ont été utilisés pour leurs propriétés de surfaces isotropes. Les substrats de silicium Si(100)-2x1 propres et hydrogénés pour leur anisotropie de surface. La passivation de la surface de silicium a permis de favoriser les interactions molécules/molécules aux dépens des interactions molécules/substrat étudiées dans le cas de films déposés sur la surface propre. De plus, les surfaces de silicium Si(100) étudiées sont des surfaces vicinales, c'est-à-dire monodomaines et constituées de nombreuses marches à leur surface (anisotropie optique) afin de favoriser l'auto-organisation des molécules.

Dans un second temps, et c'est ce qui constitue le cœur de ma thèse, nous avons caractérisé les différents films formés en établissant un lien étroit entre les propriétés optiques des films et la croissance de leurs assemblages. Afin d'étudier les propriétés optiques et suivre la croissance des films moléculaires en temps réel au cours du dépôt, j'ai principalement utilisé des techniques de spectroscopies optiques différentielles sensibles aux surfaces, telles que la spectroscopie de réflectivité différentielle (SRDS) et la spectroscopie de réflectivité anisotrope (RAS). En effet, les spectres optiques des phtalocyanines sont caractérisés par la présence de transitions intenses impliquant des états électroniques  $\pi - \pi^*$  et nous montrerons au cours des différents chapitres de ce manuscrit, que la bande Q, située autour de 1,85 eV, est particulièrement sensible à l'environnement chimique et à la structure locale des molécules. Des décalages en énergie sur les spectres SRDS nous ont par exemple permis de définir les différentes étapes de croissance au cours du dépôt. La RAS s'est également avérée être un outil très puissant pour déterminer l'orientation des dipôles de transition et définir le pourcentage de molécules qui participe à l'anisotropie des films. Par ailleurs, les microscopies locales STM et AFM et d'autres techniques de caractérisation nous ont permis d'étayer les hypothèses de croissance établies pour les différents systèmes étudiés.

Les techniques expérimentales de préparation des échantillons et les techniques de caractérisation sont exposées dans le premier chapitre de ce manuscrit. En fin de chapitre, les modèles optiques sont explicités, permettant de relier les grandeurs mesurées en SRDS et en



RAS aux propriétés optiques du système étudié.

Le système, composé de la couche organique et du substrat, est largement décrit dans le chapitre 2. La surface de Si(100) reconstruite 2x1, privilégiée au cours de cette thèse ainsi que les molécules de  $Pc_2Lu$ , sont détaillées de façon à rendre compréhensible l'ensemble des résultats présentés dans la suite du manuscrit.

Dans les chapitres suivants, les résultats sont présentés par substrat. Le troisième chapitre s'intéresse aux films réalisés sur les surfaces isotropes (silicium oxydé et verre) et le dernier chapitre décrit de manière approfondie les résultats concernant les dépôts de  $Pc_2Lu$  sur les substrats anisotropes de silicium Si(100)-2x1 propres, et hydrogénés.

# Chapitre 1

## Techniques expérimentales et méthodes

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Système ultra haut vide (UHV)</b>	<b>18</b>
<b>1.2</b>	<b>Préparation des échantillons</b>	<b>20</b>
<b>1.3</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>24</b>
1.3.1	Spectroscopies optiques	25
1.3.2	Spectroscopies électroniques	37
1.3.3	Microscopies à sonde locale	40
<b>1.4</b>	<b>Modèles optiques</b>	<b>46</b>
1.4.1	Relations de Fresnel pour le modèle à trois couches	46
1.4.2	Approximation des relations de Fresnel pour le modèle à trois couches	49
1.4.3	Théorie de milieu effectif : couche inhomogène	51

---

Dans ce premier chapitre, nous présentons les différentes techniques et méthodes expérimentales qui ont permis la fabrication et la caractérisation des échantillons réalisés durant ma thèse. L'élaboration des films moléculaires se fait sous ultra haut vide par évaporation thermique d'une poudre du matériau étudié. Le contrôle de l'épaisseur ainsi que la vitesse de dépôt se fait in-situ à l'aide d'une balance à quartz et/ou ex-situ au moyen d'un profilomètre. La majeure partie des techniques utilisées pour caractériser les propriétés des films a fait appel aux phénomènes régis par les interactions rayonnement-matière : spectroscopie UV-visible (SRDS, RAS), spectroscopie infrarouge (FTIR) et spectroscopie d'absorption X (NEXAFS). De plus, nous avons utilisé des microscopies à champ proche (STM et AFM) pour étudier la structure des films formés. Plusieurs de ces techniques ont été utilisées en collaboration avec des membres de l'INSP ou de laboratoires extérieurs.

## 1.1 Système ultra haut vide (UHV)

La plupart des expériences présentées dans ce manuscrit a été réalisée au sein de l'INSP, tout d'abord sur le campus de Boucicaut puis pour la dernière année sur le campus de Jussieu. Le système UHV est constitué de trois bûts interconnectés : une chambre dédiée à la préparation des surfaces de silicium de vide de base  $5.10^{-11}$  mbar, une chambre réservée au dépôt de molécules organiques de vide de base  $2.10^{-10}$  mbar, et enfin, une chambre équipée d'un microscope à effet tunnel (STM) opérant à température ambiante de vide de base  $5.10^{-11}$  mbar (Cf. figure 1.1).



FIGURE 1.1 – Représentation schématique (à gauche) et photo (à droite) du système UHV au laboratoire.

L'ultra haut vide est obtenu au moyen d'un pompage combiné de plusieurs pompes. Les bûts de préparation du silicium et d'évaporation moléculaire sont tout deux équipés d'une

pompe primaire à palettes, permettant d'établir un vide préliminaire de  $2.10^{-2}$  mbar, en amont d'une pompe turbo moléculaire. Cette dernière est constituée d'un empilement de rotors et de stators alternés imposant aux molécules de se déplacer dans le sens du pompage et d'être évacuées par la pompe primaire. De plus, les bâtis sont tous équipés d'une pompe ionique, ionisant les molécules résiduelles et les accélérant à l'aide d'aimants puissants sur des éléments de titane sur lesquels elles vont finir par se chimisorber. Chaque chambre est également équipée d'un sublimateur de titane, l'évaporation de titane favorisant la chimisorption sur les parois de l'enceinte d'espèces chimiques comme l'eau ou l'oxygène.

Une étape importante et déterminante pour obtenir un vide poussé consiste à étuver les enceintes lorsqu'il a été nécessaire (pour maintenance par exemple) de remettre à la pression atmosphérique un ou plusieurs bâtis. Une grande quantité de molécules, essentiellement de l'eau, s'est alors introduite et a été adsorbée sur les parois. Pour désorber ces molécules, les chambres doivent être chauffées (à l'aide de bandes chauffantes) à des températures d'environ 150 °C pendant au moins trois jours tout en maintenant un système de pompage ne faisant intervenir que les pompes turbomoléculaires. Après arrêt du chauffage et avant refroidissement complet de l'ensemble, le pompage ionique est remis en route afin de dégazer les molécules qui s'y sont piégées. Puis, tous les filaments (jauges, spectromètre de masse, sublimateurs, évaporateurs) sont chauffés en faisant passer un courant un peu supérieur au courant d'utilisation standard afin de les dégazer.

La mesure du vide dans les chambres est évaluée grâce à des jauges Bayard-Alpert. Un filament de tungstène est chauffé à haute température et placé à proximité d'une grille portée à un potentiel positif. Les électrons sont extraits du filament sous l'action du champ électrique et vont venir ioniser les molécules résiduelles. Les ions sont ensuite collectés, la pression mesurée sera alors proportionnelle au nombre de molécules qui ont été ionisées [17].

La préparation du silicium nécessite un vide où la quantité de molécules réactives (eau, dioxyde de carbone...) est extrêmement limitée. La chambre de préparation est donc équipée d'un spectromètre de masse (QMS, Pfeiffer) permettant de contrôler la qualité des espèces résiduelles (Cf. figure 1.2). Cet appareil est également utilisé pour détecter d'éventuelles fuites dans le bâti, et contrôler la pureté des gaz introduits, lors par exemple de l'hydrogénation des surfaces. A titre d'illustration, un spectre de masse enregistré pour un vide résiduel de  $5.10^{-11}$  mbar dans la chambre de préparation est présenté sur la figure 1.2. Le gaz résiduel dominant est le dihydrogène et on note la présence en faible quantité d'oxygène, d'eau et de monoxyde de carbone. Plus exotique, on remarque un pic correspondant au fluor qui est

produit dans le spectromètre de masse par échauffement de pièces contenant du téflon.

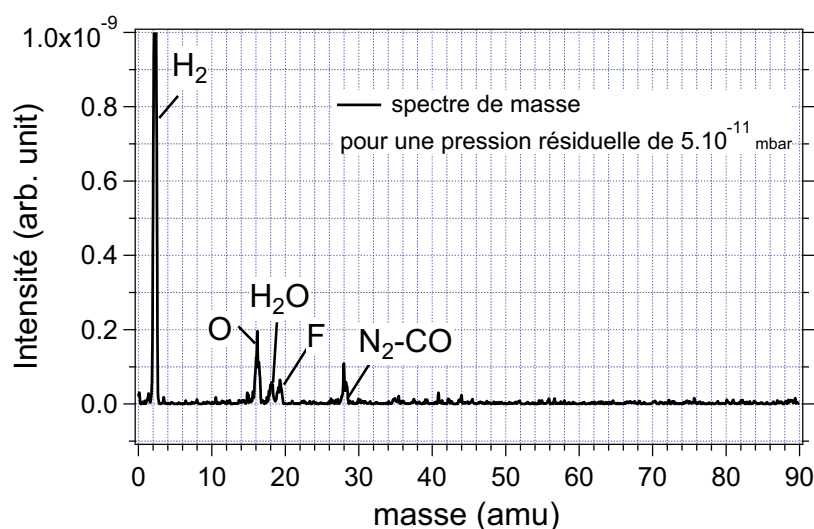


FIGURE 1.2 – Spectre de masse d'un vide résiduel de  $5.10^{-11}$  mbar dans le bâti de préparation.

Les principes de base et les diverses précautions à prendre lors d'expériences sous ultra haut vide seront les mêmes pour tous les autres systèmes UHV sur lesquels nous avons travaillé (synchrotron Maxlab, synchrotron Soleil et STM environnemental).

## 1.2 Préparation des échantillons

### Substrat de silicium

Le silicium est découpé, nettoyé et installé sur son support ex-situ ; la surface de silicium qui nous sert de substrat est exclusivement préparée sous vide, tout comme l'élaboration des films moléculaires. Dans un premier temps, nos échantillons sont donc découpés à partir de wafers monocristallins, fournis par Siltronix, orientés selon le plan (100) avec une désorientation, selon la direction cristallographique [011] de  $4^\circ$  pour les échantillons vicinaux. Le silicium est dopé au phosphore, pour limiter l'agrégation du dopant en surface lors de la préparation, et sa résistivité est comprise entre 0,1 et 10  $\Omega.cm$ . Pour manipuler le silicium, nous utilisons des outils en plastique propres pour éviter la contamination de la surface par du nickel, provoquant de nombreux défauts sur la surface [58]. Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'acétone pour éliminer tout risque de pollution aux hydrocarbures, puis à l'alcool pour retirer l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 à 20 minutes. Les échantillons

sont montés sur des porte-échantillons Omicron (Cf. figure 1.3a) adaptés aux différents transferts internes à notre système UHV, où des cannes de transferts, des crochets et des supports nous permettent de déplacer l'échantillon d'une chambre à l'autre ; ces porte-échantillons permettent également le chauffage par passage de courant direct.

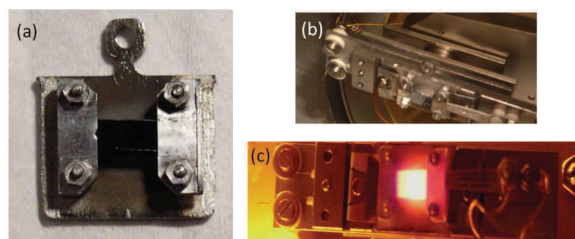


FIGURE 1.3 – Photo de l'échantillon de silicium installé sur son support Omicron.

L'introduction dans l'enceinte UHV se fait par un sas qui est équipé d'une pompe turbo moléculaire et dont le vide atteint quelque  $10^{-9}$  mbar en 3 heures environ. L'échantillon est ensuite introduit du sas vers le bâti optique et installé sur le manipulateur (translations  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et rotations  $\theta$  et  $\phi$  possibles) où il sera chauffé la nuit, par passage de courant direct, à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin de le dégazer tout en conservant la couche d'oxyde natif (Cf. figure 1.3b). La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un pyromètre qui permet sa mesure par quantification de l'énergie radiative émise dans l'infrarouge. Le dégazage est arrêté lorsque l'on atteint à nouveau la pression de base dans le bâti. L'échantillon est alors refroidi, avant d'être chauffé à  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 15 secondes minimum sans que la pression ne dépasse  $6.10^{-10}$  mbar (voir figure 1.3c). La pression est un paramètre déterminant pour l'obtention d'une surface de bonne qualité [58]. Cette étape, dite de « flash », permet d'éliminer la couche d'oxyde natif du silicium et de conserver une reconstruction  $2\times 1$  du silicium (100).

## Hydrogénation du silicium

La passivation de la surface de silicium préparée comme présenté ci-dessus, s'effectue par hydrogénation. Le dihydrogène gazeux, fourni par Alpha gaz (pureté supérieure à 99.9995%) est introduit par l'intermédiaire d'une rampe d'introduction de gaz à l'aide d'une vanne de fuite. La rampe d'introduction est préalablement purgée plusieurs fois pour réduire la quantité d'impuretés introduites dans la chambre de préparation. Le taux d'impuretés résiduelles, contrôlé à l'aide du spectromètre de masse, ne dépasse pas 0,001%. L'hydrogène atomique est produit par craquage du dihydrogène grâce à un filament de tungstène placé à quelques cen-

timètres de l'échantillon. Le filament est alors porté à environ 1700 °C (5,5A), le dihydrogène est introduit et maintenu à une pression de  $6,5 \cdot 10^{-6}$  mbar dans la chambre de préparation et, pour conserver la reconstruction 2x1, l'échantillon est porté à la température de 300 °C pendant toute la durée de l'hydrogénation. Après 10 minutes, l'hydrogénation est terminée. Une fois la surface refroidie, la pression dans la chambre redescend et l'échantillon est finalement prêt à être transféré dans le bâti d'évaporation moléculaire. Cette procédure permet l'obtention de surfaces de silicium monohydrogénées qui conservent la reconstruction 2x1 de la surface initiale [21].

## Elaboration des films moléculaires

Les bisphthalocyanines de lutétium ont été synthétisées et purifiées par M. Bouvet et son équipe de l'ICMUB (université de Bourgogne). Notons que le produit de synthèse contient majoritairement la molécule  $Pc_2Lu$  ainsi qu'une légère quantité de molécules  $PcH_2$  [34].



La température de sublimation joue un rôle important comme nous le verrons dans le chapitre suivant car la molécule  $PcH_2$  se sublime à des températures plus faibles que  $Pc_2Lu$ . La température de sublimation lors des expériences sur  $Pc_2Lu$  est généralement comprise entre 300 °C et 400 °C. L'échantillon de silicium est positionné sur le manipulateur de la chambre d'évaporation. Un creuset de type Ferrovac, placé de biais par rapport à l'échantillon, permet le dépôt des molécules (sous forme de poudre) par sublimation grâce au chauffage d'un filament (Cf. figure 1.4). Cet évaporateur est préalablement dégazé à 250 °C.

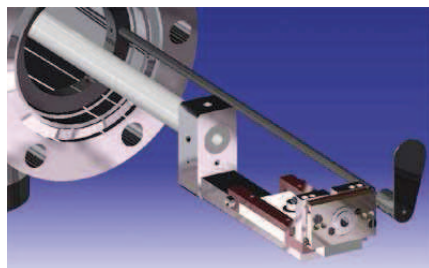


FIGURE 1.4 – Schéma de l'évaporateur de molécules organiques Ferrovac.

## Calibration des épaisseurs de films

L'épaisseur des films élaborés est contrôlée par plusieurs méthodes indépendantes afin d'obtenir une plus grande fiabilité des mesures. Tout d'abord in situ, une microbalance à quartz qui se trouve dans le bâti d'évaporation organique permet d'estimer le flux de l'évaporateur avant et/ou après le dépôt. Le principe est basé sur la mesure d'une variation de la fréquence de résonance d'une lame de quartz sur laquelle se dépose la matière. En effet, une légère variation de masse sur le cristal (dépôt des molécules) induit une légère baisse de fréquence de résonance du quartz. Cette balance nous a également permis de contrôler la stabilité du flux de molécules lors de la préparation des films.

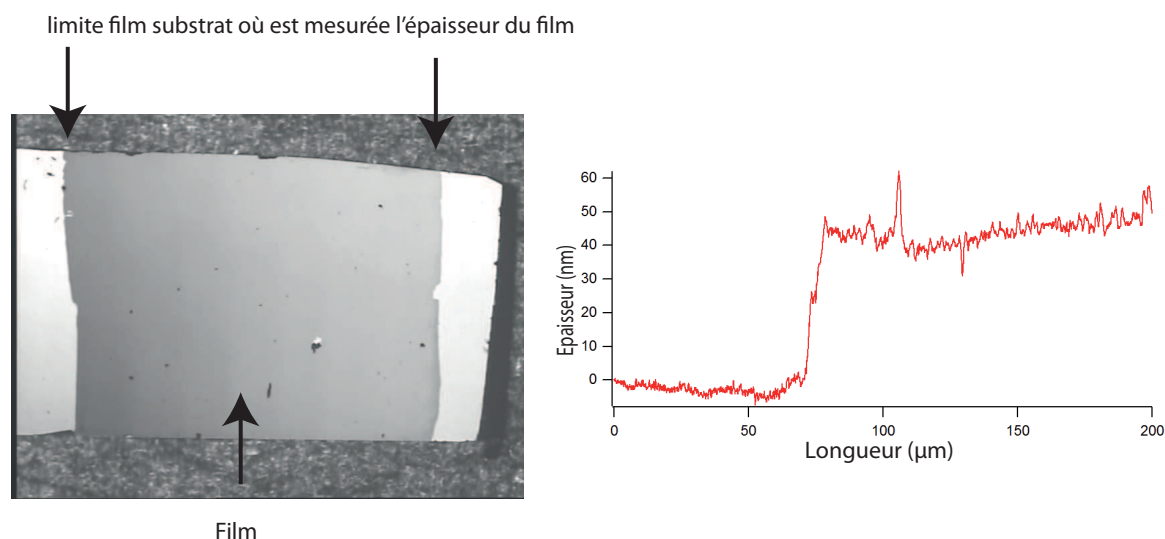


FIGURE 1.5 – *Echantillon après évaporation de molécules (gauche) ; profil d'épaisseur obtenu avec le profilomètre JASCO300 (droite).*

D'autre part, les épaisseurs finales des films préparés ont été mesurées ex-situ grâce à un profilomètre commercial disponible à l'INSP (JASCO300). Ce dernier, équipé d'une pointe très fine en diamant permet d'enregistrer la hauteur lorsqu'on la déplace le long de la surface. Une fois retirés de leur porte-échantillon Omicron, les échantillons présentent une marche entre les zones exposées ou non aux molécules comme illustré sur la figure 1.5. Des mesures sont faites à différents endroits pour vérifier l'homogénéité du dépôt. Toutefois, il n'est pas



possible de distinguer cette marche pour des échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm. Nous avons remarqué qu'une telle mesure est fiable pour des épaisseurs d'au moins 20 nm. Pour des épaisseurs inférieures ou égales à 15 nm, la mesure présente une incertitude d'environ 50%. Entre 15 et 20 nm, l'incertitude sur la mesure est de 20%. Néanmoins, nous interprétons ces épaisseurs en considérant toutes les informations que l'on peut avoir et on obtient ainsi une mesure de l'épaisseur fiable dans la majorité des expériences réalisées.

### 1.3 Techniques expérimentales

Différentes techniques de spectroscopies ont été utilisées pour caractériser les échantillons.

Nous commencerons par expliquer les principes fondamentaux et expérimentaux des spectroscopies différentielles UV-visibles (RAS et SRDS) qui, in-situ, nous ont permis de caractériser spécifiquement les surfaces. Ces techniques optiques ont été utilisées d'une part parce que les films organiques étudiés absorbent dans l'UV-visible et d'autre part en raison de leur sensibilité à la surface. En effet, les spectroscopies classiques ne permettent pas d'isoler la réponse optique de la surface par rapport à celle du matériau massif. Dans la gamme de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge, la lumière pénètre sur quelques dizaines de nanomètres, au-delà de la région de surface (de l'ordre de 1 nm). Le rapport de la contribution optique de surface sur celle du matériau massif est de l'ordre de  $10^{-3}$  (ordre de grandeur du rapport entre l'épaisseur de la région de surface et la profondeur de pénétration). On a donc besoin de ces techniques différentielles, non destructives, pour accéder spécifiquement à des informations fines sur la surface et analyser leurs modifications en temps réel. La rapidité d'acquisition des données rend en effet possible un suivi dans le temps de l'évolution des surfaces et donne accès à la dynamique des phénomènes lorsque les surfaces sont exposées à des adsorbats.

Ensuite, nous présenterons brièvement la spectroscopie infra rouge (FTIR) et la spectroscopie UV-visible classique, qui ex-situ, nous ont permis d'identifier la composition et la bonne qualité des films élaborés. Nous avons ainsi comparé les résultats obtenus à ceux trouvés dans la littérature. Pour définir la fonction diélectrique de nos films, nous avons utilisé l'ellipsométrie dont nous rappellerons les principes fondamentaux.

Grâce au rayonnement synchrotron, nous avons pu obtenir des informations intéressantes telles que la composition chimique des surfaces formées par spectroscopie électronique XPS et la géométrie structurale des adsorbats par absorption X (NEXAFS). Le principe et les

détails expérimentaux de ces techniques de spectroscopie électronique seront alors explicités brièvement.

Pour finir, le principe des microscopies à sondes locales (STM et AFM) sera présenté.

### 1.3.1 Spectroscopies optiques

#### 1.3.1.1 Spectroscopie de réflectivité différentielle de surface SRDS

##### Principe

Le principe de la technique est basé sur la comparaison de la réflectivité de l'échantillon lorsque sa surface est propre et lorsque celle-ci est modifiée (Cf. figure 1.6). Cette technique peut être utilisée sur tout type de surface réfléchissante contrairement à la technique RAS qui, comme nous le verrons, nécessite des surfaces anisotropes. La variation de réflectivité enregistrée dans notre étude est liée à l'adsorption de molécules sur une surface considérée mais cette variation peut avoir d'autres origines telles que l'adsorption d'atomes, la désorption, une variation thermique, etc.

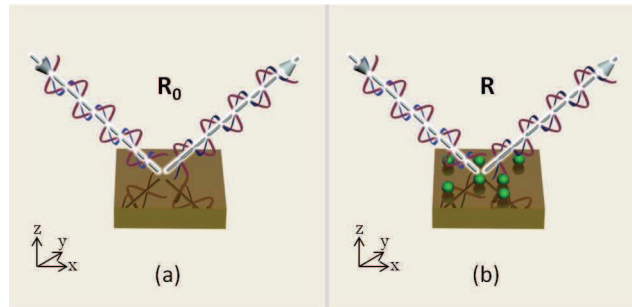


FIGURE 1.6 – Schéma de principe de la SRDS.

En mesurant la différence de réflectivité entre l'instant initial  $t_0$  et un instant  $t$ , on peut suivre, en temps réel, l'évolution de la réflectivité des couches élaborées lors de leur croissance.

$$\frac{\Delta R}{R}(SRDS) = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (1.1)$$

$R_0$  étant la réflectivité initiale de la surface, et  $R$  la réflectivité de la surface modifiée.

Par la suite, nous montrerons que la mesure de  $\Delta R/R$  est directement reliée à l'absorption optique de la surface.

Nous obtenons donc, grâce à cette technique, des informations sur les modifications des propriétés optiques de la surface avant et après dépôt des molécules qui sont reliées aux changements de structure électronique de la surface.

### Montage expérimental

Le dispositif expérimental, présenté schématiquement sur la figure 1.7, donne accès à la quantité  $\Delta R/R$  sur une gamme d'énergie allant de 1,4 à 5,5 eV (Cf. figure 1.6). La lumière, émise par une lampe au deutérium et une lampe halogène, est transmise au moyen d'une fibre optique vers une première lentille en silice qui focalise le faisceau sur l'échantillon. Un polariseur de type Glan-Taylor est positionné sur le trajet optique entre la lentille et l'échantillon afin d'éclairer ce dernier avec une lumière polarisée s (perpendiculairement au plan d'incidence) ou p (parallèlement au plan d'incidence). Le faisceau ainsi polarisé (s ou p) atteint la surface avec un angle de  $45^\circ$  par rapport à la normale de la surface. Il est réfléchi et focalisé à l'aide d'une seconde lentille sur l'entrée d'une fibre collectrice qui achemine la lumière jusqu'au spectromètre de type S2000-TR (Ocean Optics). Ce dernier dispose d'un prisme qui disperse la lumière reçue sur une barette de photodiodes. La dynamique du système ainsi que sa sensibilité permettent d'enregistrer un spectre complet toutes les deux secondes avec un rapport signal sur bruit satisfaisant car les spectres sont accumulés 100 fois au moins lors d'une mesure. Aussi, afin d'obtenir un signal de bonne qualité, il est nécessaire de limiter les instabilités liées au montage telles que les vibrations mécaniques et les perturbations optiques par un réglage minutieux et un montage très bien fixé au bâti. Notons que la lumière entre et sort de la chambre UHV par des hublots en Suprasil transparents dans l'UV.

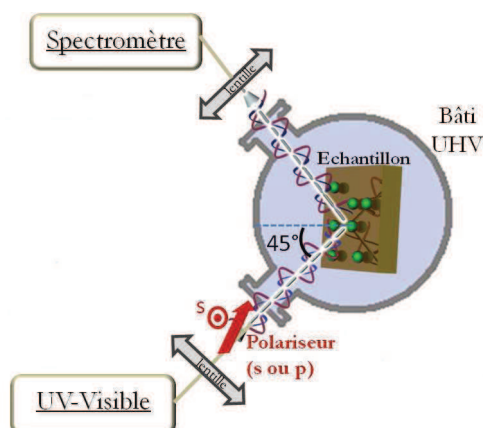


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du dispositif expérimental de la SRDS.

### 1.3.1.2 Spectroscopie de réflectance anisotrope RAS

#### Principe

La spectroscopie de réflectance anisotrope (Reflectance Anisotropy Spectroscopy, RAS) est une technique optique qui a été développée dans les années 1980 par Aspnes et son équipe [7] et qui permet de suivre les modifications des propriétés optiques qui surviennent à la surface de matériaux. La RAS analyse le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion en incidence normale sur un échantillon avec une très grande précision. A l'origine, plutôt portée sur l'étude des surfaces anisotropes de semi-conducteurs, la technique RAS a récemment montré des résultats très probants quant à l'étude de couches organiques très anisotropes déposées sur différents substrats [43, 123].

Par cette technique, analogue à l'ellipsométrie en incidence normale, des photons polarisés parallèlement ou perpendiculairement aux axes principaux d'un échantillon sont envoyés sous incidence normale (Cf. figure 1.8). Afin de comparer la réflectance de la lumière normalisée de la surface selon ses deux axes principaux, on s'intéresse à mesurer la quantité  $\Delta r/r$  telle que :

$$\frac{\Delta r}{r}(RAS) = \frac{r_x - r_y}{(r_x + r_y)/2} = \frac{r_x - r_y}{r} \quad (1.2)$$

avec  $r_x$  et  $r_y$  les réflectivités selon les axes principaux de la surface.

Pour un matériau dont le volume est optiquement isotrope mais qui présente une anisotropie de surface (par reconstruction par exemple), le signal RAS de la contribution de volume sera annulé par symétrie tandis qu'on mesurera l'anisotropie de la surface. On aura alors :

$$\frac{\Delta r}{r}(RAS) = i \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\langle \epsilon_{xx} \rangle - \langle \epsilon_{yy} \rangle}{\epsilon_{volume} - 1}$$

avec  $\langle \epsilon_{xx} \rangle$ ,  $\langle \epsilon_{yy} \rangle$  et  $\epsilon_{volume}$  respectivement les tenseurs diélectriques de surface selon les directions  $xx$  et  $yy$ , et de volume.

La limite de cette technique est donc de ne pouvoir être utilisée que sur des échantillons présentant au moins une anisotropie de surface.

#### Description du montage expérimental

Le signal RAS que nous souhaitons mesurer est assez faible (quelques dixièmes de pour cent) et nous devons disposer d'un montage expérimental qui soit suffisamment sensible pour

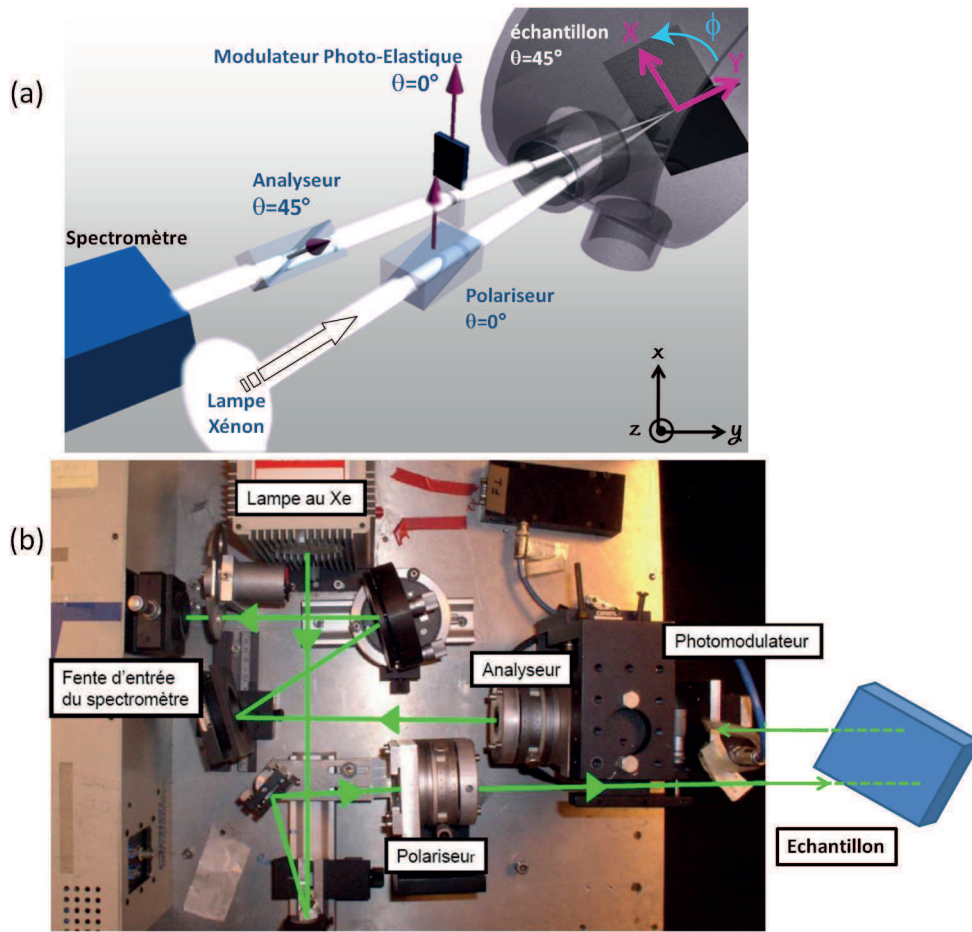


FIGURE 1.8 – (a) : Représentation schématique du dispositif expérimental de la RAS (configuration Aspnes [8]) et (b) : Photo du montage RAS au laboratoire.

extraire le signal avec précision. Le montage que nous utilisons est schématisé sur la figure 1.8. La lumière incidente, émise par une lampe au Xénon, traverse un polariseur qui polarise la lumière linéairement et verticalement. Ce faisceau lumineux est réfléchi sur la surface de l'échantillon, lequel est placé de façon à ce que ses axes principaux soient orientés à  $45^\circ$  de la direction de polarisation incidente. L'incidence étant normale, la composante du champ électrique est identique pour les deux directions principales de l'échantillon. Pour un échantillon anisotrope, on aura  $r_x \neq r_y$  et donc la lumière réfléchie sera polarisée elliptiquement tandis qu'elle restera polarisée linéairement dans le cas d'un échantillon isotrope ( $r_x = r_y$ ). La lumière traverse ensuite un modulateur photo-élastique (MPE) qui va moduler la polarisation du faisceau reçu à la fréquence de 50 kHz. Ce MPE (PEM-90, Hinds Instruments) est une lame de quartz biréfringente qui introduit un déphasage entre les deux composantes

du champ électrique qui sont parallèles à ses axes optiques. Ce déphasage est proportionnel à la contrainte appliquée. Le MPE est alors positionné de façon à ce que l'un de ses axes optiques coïncide avec la direction de polarisation du faisceau arrivant sur l'échantillon. Ainsi, pour l'échantillon isotrope, le faisceau réfléchi et polarisé linéairement restera polarisé linéairement suivant la même direction en sortant du MPE. Pour l'échantillon anisotrope, le faisceau entrant dans le MPE avec une polarisation elliptique ressortira de ce MPE avec une polarisation toujours elliptique mais dont les axes de l'ellipse auront tourné d'un angle dépendant du déphasage introduit. La lumière à analyser est ensuite sélectionnée au moyen d'un analyseur. Ce dernier sélectionne la lumière polarisée linéairement à  $45^\circ$  par rapport à la direction de polarisation initiale. Puisque la polarisation elliptique de la lumière est modulée dans le temps après avoir traversé le MPE, l'intensité lumineuse sortant de l'analyseur varie autour d'une valeur moyenne, et c'est de cette variation relative  $\Delta I/I$  que l'on va pouvoir extraire la grandeur  $\Delta r/r$ .

Finalement, le faisceau est focalisé sur l'entrée d'un spectromètre (MS257, Oriel Instruments) équipé de deux réseaux de diffraction et d'un photomultiplicateur pour y être enregistré longueur d'onde par longueur d'onde.

Notons que la mesure de l'intensité est synchronisée à la fréquence de modulation du MPE grâce à une détection synchrone. Cette dernière est utilisée afin d'extraire un signal "utile" noyé dans du bruit parasite (éclairage alimenté à 50 Hz et autres bruits mécaniques possibles). On va pour cela utiliser une détection synchrone en mode 'lock-in' qui consiste à réaliser une mesure en quatre étapes : modulation (MPE), amplification, démodulation synchrone et moyennage (amplificateur 'lock-in'). Cette modulation se fait autour de chacun des points de la mesure et on obtient ainsi un rapport signal sur bruit de l'ordre de quelque  $10^{-5}$ .

Notons également que pour sonder l'échantillon se trouvant dans l'enceinte UHV, le faisceau passe à travers un hublot en quartz transparent à l'UV. Un hublot conventionnel présente des contraintes induisant une anisotropie optique non négligeable en comparaison à l'anisotropie de nos échantillons. On s'affranchit de cette composante en utilisant un hublot Bomco dont la forme permet de réduire les contraintes sur le trajet du faisceau lumineux.

La RAS est donc un spectromètre à modulation de phase qui est constitué de trois éléments optiques sensibles à la polarisation : un polariseur, un modulateur photoélastique et un analyseur qui seront facilement décrits par le formalisme de Jones.

### Description théorique du dispositif RAS en utilisant le formalisme de Jones

Afin d'expliquer le fonctionnement de la technique de RAS, nous allons utiliser le formalisme mathématique de Jones qui permet d'exprimer simplement la façon dont l'état de polarisation du faisceau incident est modifié à travers les différents éléments optiques du système. Ce formalisme considère que la lumière est totalement polarisée [11], c'est-à-dire que l'état de polarisation reste stable. Nous considérerons donc que les directions optiques des polariseurs et du MPE sont idéalement alignées par rapport aux directions privilégiées de l'échantillon et que le hublot de l'enceinte UHV est idéalement isotrope.

Rappelons brièvement le formalisme de Jones dans le cas de la solution de l'équation d'onde qui décrit la propagation d'une onde électromagnétique plane dans un milieu. On a :

$$\vec{E} = \vec{E}_o \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

On choisit d'orienter l'axe z selon la direction de propagation de la lumière, x et y étant dans le plan de l'échantillon (voir figure 1.8). On a donc :

$$\begin{aligned} E_x &= E_{ox} \cdot e^{i(kz - \omega t)} \\ E_y &= E_{oy} \cdot e^{i(kz - \omega t)} \\ E_z &= 0 \end{aligned}$$

$\vec{E}$  devient une matrice colonne à 2 éléments et la polarisation peut alors être décrite par un vecteur de Jones défini par :

$$\vec{E}^{Jones} = \begin{pmatrix} E_{ox} \\ E_{oy} \end{pmatrix}$$

En matrice de Jones (ici vecteur de Jones), la lumière polarisée selon la direction x ou y peut alors s'écrire :

$$\vec{E}_x^{Jones} = E_{ox} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{E}_y^{Jones} = E_{oy} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Dans les calculs qui vont suivre, on considère que le repère (OXY) relatif à l'échantillon coïncide avec ses axes principaux et que le repère (Oxy) est tourné de 45° par rapport au précédent comme il est indiqué sur le schéma de la figure 1.8.



Nous travaillons maintenant dans le repère (Oxy) et nous allons commencer par décrire les différents éléments optiques du système en utilisant les matrices de Jones. Le polariseur, premier élément rencontré sur le chemin optique est linéairement polarisé selon l'axe Ox et le champ électrique incident sur l'échantillon peut donc s'écrire :

$$\vec{E}_{incident}^{Jones} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot E_o$$

En utilisant les matrices de changement de repère, la matrice de Jones de l'échantillon dans le repère (Oxy), avec  $r_x$  et  $r_y$  les coefficients de réflectivité de Fresnel suivant les deux axes principaux de l'échantillon, s'écrit :

$$J_{rotation}^{Jones}(45^\circ) \cdot J_{échantillon}^{Jones} \cdot J_{rotation}^{Jones}(-45^\circ) = \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & \sin 45^\circ \\ -\sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_x & 0 \\ 0 & r_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & -\sin 45^\circ \\ \sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix}$$

Pour exprimer la matrice de Jones du modulateur photo-élastique, nous écrirons le déphasage périodique introduit par le MPE entre les deux composantes x et y du champ électrique :  $\delta_{MPE} = \delta_o \sin(\omega_o t + \Phi_o)$ , où  $\omega_o$  et  $\delta_o$  sont respectivement les fréquence et amplitude de modulation d'une tension AC appliquée sur la lame de quartz du MPE. Notons que dans le cas d'un MPE idéal, on aura :  $\Phi_o = 0$  et on utilisera donc un déphasage tel que  $\delta_{MPE} = \delta_o \sin(\omega_o t)$ . La matrice de Jones du MPE s'écrit alors :

$$J_{MPE}^{Jones} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta_{MPE}} \end{pmatrix}$$

Enfin, l'analyseur, qui sélectionne la lumière polarisée linéairement à  $45^\circ$  par rapport à la direction de polarisation initiale Ox, s'écrit :

$$J_{analyseur}^{Jones} \cdot J_{rotation}^{Jones}(45^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & \sin 45^\circ \\ -\sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix}$$

On peut finalement écrire que l'on a :

$$\vec{E}_{sortie}^{Jones} = J_{analyseur}^{Jones} \cdot J_{rotation}^{Jones}(45^\circ) \cdot J_{MPE}^{Jones} \cdot J_{rotation}^{Jones}(45^\circ) \cdot J_{échantillon}^{Jones} \cdot J_{rotation}^{Jones}(-45^\circ) \cdot \vec{E}_{incident}^{Jones}$$



qui devient :

$$\vec{E}_{sortie}^{Jones} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & \sin 45^\circ \\ -\sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta_{MPE}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & \sin 45^\circ \\ -\sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_x & 0 \\ 0 & r_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & -\sin 45^\circ \\ \sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot E_o$$

Et en introduisant la quantité

$$\Delta r/r = 2 \frac{r_x - r_y}{r_x + r_y}$$

on obtient que l'intensité mesurée par le détecteur peut s'exprimer par :

$$I \propto \vec{E}_{sortie}^{Jones} \cdot (\vec{E}_{sortie}^{Jones})^* = I_o \left( 1 + \frac{1}{4} \left| \frac{\Delta r}{r} \right|^2 + \text{Re} \left( \frac{\Delta r}{r} \right) \cos \delta_{MPE} + \text{Im} \left( \frac{\Delta r}{r} \right) \sin \delta_{MPE} \right) \quad (1.3)$$

Le déphasage  $\delta_{MPE}$  introduit par le MPE peut être exprimé en utilisant les fonctions de Bessel aux premiers ordres tel que :

$$\cos \delta_{MPE} = \cos[\delta_o \sin(\omega_o t)] = J_0(\delta_o) + 2J_2(\delta_o) \cos(2\omega_o t) + \dots$$

$$\sin \delta_{MPE} = \sin[\delta_o \sin(\omega_o t)] = 2J_1(\delta_o) \sin(\omega_o t) + \dots$$

On néglige les termes d'harmoniques supérieures à  $2\omega_o$ .

De plus, on suppose que  $\frac{1}{4} \left| \frac{\Delta r}{r} \right|^2 \ll 1$  ce qui rend la suite des calculs valide pour une anisotropie  $\Delta r/r < 0,2$ .

L'équation 1.3 devient alors :

$$I = I_o \left( 1 + J_0(\delta_o) \text{Re} \left( \frac{\Delta r}{r} \right) + 2J_2(\delta_o) \cos(2\omega_o t) \text{Re} \left( \frac{\Delta r}{r} \right) + 2J_1(\delta_o) \sin(\omega_o t) \text{Im} \left( \frac{\Delta r}{r} \right) \right)$$

Grâce à un convertisseur courant/tension et à amplificateur lock-in, on va pouvoir séparer les contributions en tension continue  $DC(I_o)$  et alternative  $AC(I_{\omega_o}, I_{2\omega_o})$  telles que :

$$DC = I_o \left( 1 + J_0(\delta_o) \text{Re} \left( \frac{\Delta r}{r} \right) \right) = I_o \text{ en s'assurant de choisir que } J_0(\delta_o) = 0$$

$$AC = AC(I_{\omega_o}) + AC(I_{2\omega_o}) = I_o [2J_2(\delta_o) \cos(2\omega_o t) \text{Re} \left( \frac{\Delta r}{r} \right) + 2J_1(\delta_o) \sin(\omega_o t) \text{Im} \left( \frac{\Delta r}{r} \right)]$$

Grâce à la détection synchrone, on pourra ainsi accéder aux quantités  $\text{Re} \left( \frac{\Delta r}{r} \right)$  et  $\text{Im} \left( \frac{\Delta r}{r} \right)$  en mesurant l'amplitude d'oscillation de l'intensité lumineuse aux fréquences angulaires  $\omega_o$  et  $2\omega_o$  :

$$Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right) = \frac{1}{2J_2(\delta_o)} \cdot \frac{AC(I_{2\omega_o})}{DC}$$

$$Im\left(\frac{\Delta r}{r}\right) = \frac{1}{2J_1(\delta_o)} \cdot \frac{AC(I_{\omega_o})}{DC}$$

*Remarque :*

Si l'on considère un montage dont les éléments optiques ne sont pas parfaitement alignés et où le hublot n'est pas parfaitement isotrope, il est nécessaire de se reporter aux formules données par Aspnes et son équipe [7]. Si ces imperfections sont suffisamment faibles pour être traitées au premier ordre, on aura :

$$\begin{aligned} \frac{AC}{DC} = & 2J_2(\delta_o) \cdot [Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right) + 2\Delta P + 2\Delta C] \cdot \cos(2\omega_o t) + \dots \\ & \dots 2J_1(\delta_o) \cdot [Im\left(\frac{\Delta r}{r}\right) + \delta_1 \cos(2\theta_1) + \delta_2 \cos(2\theta_2)] \cdot \sin(\omega_o t) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Avec :

$\Delta P$  : Ecart angulaire à la polarisation idéale du polariseur,

$\Delta C$  : Ecart angulaire à la polarisation idéale du compensateur (MPE),

$\delta_1$  et  $\delta_2$  : Déphasages introduits par le hublot, respectivement sur les faisceaux incidents et réfléchis,

$\theta_1$  et  $\theta_2$  : Angles entre la direction à  $0^\circ$  et la direction principale du hublot sur les trajets des faisceaux respectivement incident et réfléchi.

L'équation 1.4 montre que les écarts angulaires sur les positions du polariseur et du compensateur induisent une erreur sur la mesure de  $Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right)$  tandis que les déphasages dus au hublot induisent une erreur sur la mesure de  $Im\left(\frac{\Delta r}{r}\right)$ .

Dans notre étude, nous nous intéressons à la mesure de  $Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right)$  (c'est à dire au signal RAS détecté à la fréquence double de celle du MPE) qui va nous donner le degré d'anisotropie normalisé entre les deux axes optiques principaux de la surface de l'échantillon. Nous ferons donc attention à régler très finement l'orientation du polariseur et du compensateur afin de réduire au maximum l'erreur sur la mesure.

### RAS en angle

Lors des expériences réalisées, nous avons aussi effectué des mesures de RAS en angle (Azimuth-Dependant RAS, ADRAS). Nous noterons seulement que, due à la symétrie du dispositif, le signal RAS varie périodiquement quand l'échantillon est tourné d'un angle azimutal  $\phi$  dans son plan (Cf. figure 1.8), l'axe de rotation étant normal à sa surface. Ainsi, nous avons vérifié pour chaque mesure que l'on place bien les axes du dispositif RAS selon les axes principaux du substrat, mais également, cela nous a permis de contrôler l'orientation moyenne des dipôles optiques des molécules déposées vis-à-vis du substrat [37].

#### 1.3.1.3 Ellipsométrie

L'ellipsométrie (SE) est une méthode optique qui est à la fois sensible à la surface et au volume en fonction de la profondeur de pénétration de la lumière pour la longueur d'onde utilisée. La technique permet la mesure de la variation de l'état de polarisation d'un faisceau de lumière, provoquée par la réflexion sur l'échantillon. Le principe d'une mesure par ellipsométrie est montré dans la figure 1.9. La lumière sous incidence  $\Phi_0$  et polarisée linéairement, est réfléchiée par la surface de l'échantillon. Après réflexion, la lumière devient polarisée elliptiquement et le changement de l'état de polarisation est quantifié via les angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$ .

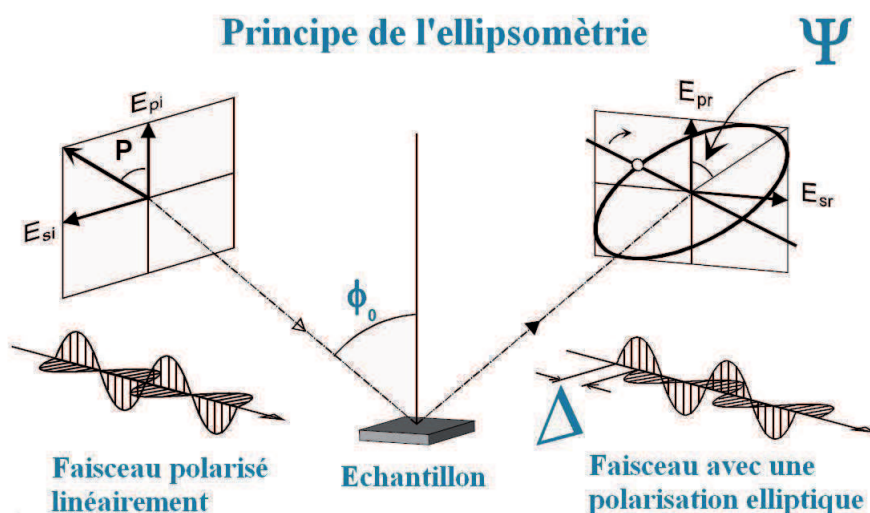


FIGURE 1.9 – Principe de l'ellipsométrie.

Dans notre étude, cette méthode est utilisée pour déterminer les propriétés optiques des

matériaux, c'est-à-dire la fonction diélectrique complexe. De plus, d'autres informations relatives à la rugosité de surface, l'épaisseur du film, la cristallinité, la composition, l'uniformité, etc., peuvent être également extraites des spectres [10]. Les mesures ellipsométriques ont été faites en collaboration avec B. Gallas de l'INSP, sur un ellipsomètre UV-VIS de JA Woolam Co. entre 0,75 et 4,1 eV [52]. Les mesures ont été effectuées à trois angles d'incidence différents : 55°, 65° et 75° et ont permis la détermination de la fonction diélectrique complexe d'un film épais (150 nm) de phtalocyanines.

#### 1.3.1.4 Spectroscopie infrarouge FTIR

En collaboration avec S. Delattre de l'équipe 'Minéralogie environnementale' de l'IMPMC (Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés), des mesures de spectroscopie infrarouge par la technique de mise en pastille KBr ont pu être réalisées. Cette technique consiste à étudier le spectre infrarouge d'une pastille préalablement préparée à base d'un mélange de la poudre étudiée de  $Pc_2Lu$  et d'une poudre de KBr. Le spectromètre utilisé est un « Nicolet Magna-FTIR 560 Spectrometer » [13].

La spectroscopie infrarouge est une méthode qui permet de déterminer avec une grande précision la structure moléculaire des composés et plus particulièrement la présence de groupements fonctionnels [91]. Elle exploite le fait que les molécules absorbent le rayonnement infrarouge (IR) pour des fréquences spécifiques qui sont caractéristiques de leur structure. Ces absorptions correspondent aux fréquences de résonance des liaisons ou des groupes qui vibrent. Lorsqu'un faisceau infrarouge est envoyé au travers de l'échantillon à analyser, celui-ci est absorbé si la fréquence de la lumière incidente est identique à la fréquence propre des transitions vibrationnelles des molécules composant l'échantillon.

Dans un spectromètre infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), un interféromètre de Michelson est utilisé pour faire interférer deux faisceaux ayant traversé l'échantillon. Les interférences produites sont enregistrées sur un détecteur infrarouge en fonction de la différence de marche entre les deux faisceaux, donnant lieu à un interférogramme qui est ensuite converti par transformation de Fourier à l'aide d'un programme informatique [122]. Grâce à l'interféromètre de Michelson, on obtient donc une information globale de l'absorption par l'échantillon de toutes les fréquences contenues dans le faisceau polychromatique émis par la source. Ceci réduit le temps d'acquisition d'un spectre, permettant les accumulations successives des signaux afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Lors des mesures, on a choisi d'effectuer 64 scans pour chacun des spectres, ce qui a été estimé être le bon com-

promis entre le temps d'acquisition et la qualité du spectre. Le spectre IR est acquis par le logiciel 'Spectrum' (Perkin Elmer) qui est directement relié au spectromètre et permet ainsi l'analyse des vibrations moléculaires dans la région  $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  de l'infrarouge moyen avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Pour préparer l'échantillon à analyser, 1 mg de  $Pc_2Lu$  et 300 mg de KBr sont mélangés et broyés très finement dans un mortier. On utilise une presse 'Carver' : un cylindre est placé sur son socle et une pastille d'acier est introduite face polie vers le haut. On ajoute alors le mélange qui contient l'échantillon de manière homogène puis une deuxième pastille d'acier est posée sur la poudre face polie vers le bas. On branche la pompe à vide et l'ensemble est mis sous une pression de  $9\text{ t.m}^{-2}$  à l'aide d'une pompe hydraulique. Après 10 minutes, on sort la pastille délicatement de la presse et on la place à l'étuve ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) toute la nuit afin d'éliminer toute l'eau qu'elle contient. La pastille est alors placée dans un support adapté au spectromètre et l'acquisition est lancée.

### 1.3.1.5 Spectroscopie UV-visible

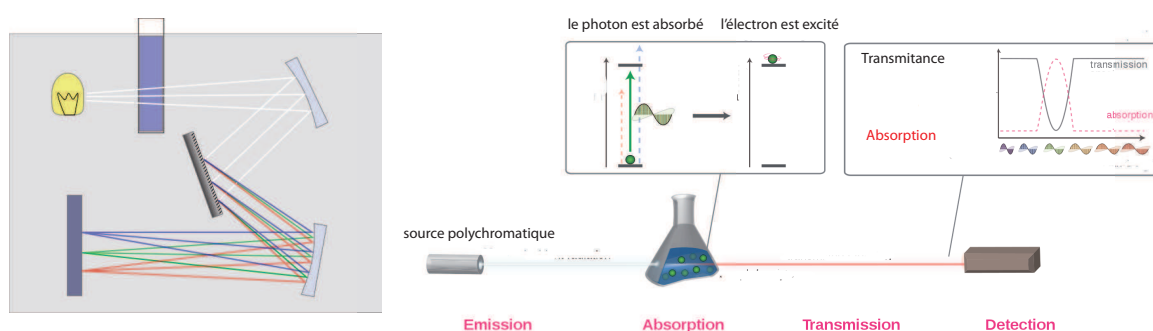


FIGURE 1.10 – *Principe de fonctionnement du spectromètre CARY, d'après [69].*

La spectroscopie UV-visible est couramment utilisée pour caractériser les transitions optiques dans la gamme  $200\text{-}800\text{ nm}$  de molécules organiques [50]. Les mesures de transmittance des films moléculaires ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre UV-visible commercial de type CARY 5, à l'INSP. Le principe de mesure est rappelé sur la figure 1.10. Une lumière monochromatique traverse l'échantillon à analyser et des photons vont pouvoir être absorbés lorsque leur énergie est égale à l'énergie d'excitation des électrons d'une orbitale moléculaire pleine vers une orbitale moléculaire vide. La lumière est ensuite dispersée sur des réseaux de diffraction et l'intensité pour chaque longueur d'onde est enregistrée grâce

à un détecteur. L'intensité  $I$  du faisceau ayant traversé l'échantillon est comparée à l'intensité  $I_0$  du faisceau incident, et le rapport de ces deux quantités est appelé transmittance. Une autre quantité est également fréquemment utilisée, il s'agit de l'absorbance, elle est reliée à la transmittance par la formule suivante  $A_\lambda = -\log_{10} T_\lambda$  avec  $A_\lambda$  l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $T_\lambda = \frac{I}{I_0}$  la transmittance.

## 1.3.2 Spectroscopies électroniques

### 1.3.2.1 Photoémission XPS

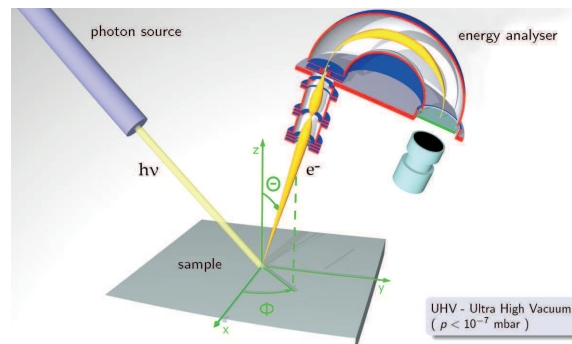


FIGURE 1.11 – Représentation schématique de la technique de photoémission (illustration d'après wikipedia [110]).

La photoémission est une technique puissante [67] qui permet d'identifier et de quantifier les espèces chimiques présentes à la surface d'échantillons conducteurs ou semiconducteurs. Elle tient son origine dans l'effet photoélectrique : lorsqu'une surface est exposée à un rayonnement électromagnétique (des rayons X dans le cas présent), elle émet des électrons dont l'énergie cinétique  $E_c$  est donnée par la formule suivante :

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi_s$$

avec  $h\nu$  l'énergie des photons incidents,  $E_b$  l'énergie de liaison des électrons dans la matière et  $\Phi_s$  le travail de sortie nécessaire pour extraire l'électron de la surface. Les électrons émis sont ensuite triés en fonction de leur énergie cinétique dans un analyseur tel que représenté sur la figure 1.11 [95] et le spectre obtenu présente des pics dont l'intensité est fonction à la fois de la quantité de l'espèce chimique et de la section efficace d'émission de l'électron émis. Les spectres de photoémission présentés dans ce manuscrit ont été mesurés en utilisant comme source de rayonnement un tube X émettant un rayonnement  $h\nu = 1486,7$  eV (Al  $K_\alpha$ )

et les électrons ont été analysés grâce à un analyseur de type ESCA300, les mesures ont été effectuées à l'université d'Uppsala en Suède.

### 1.3.2.2 Absorption X NEXAFS

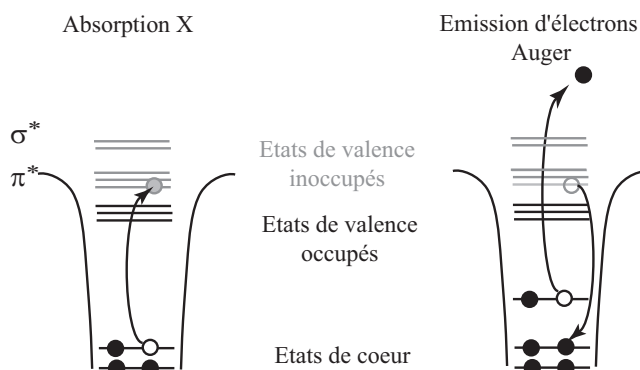


FIGURE 1.12 – *Principe du NEXAFS.*

La technique NEXAFS, pour Near Edge Absorption Fine Structure, est utilisée pour déterminer la densité d'états inoccupés de la bande de valence [119]. Dans cette technique, des rayons X sont envoyés sur la surface d'un échantillon et vont exciter des électrons de coeur vers des états vides de la bande de valence. Le système excité se relaxe par émission d'électrons Auger ou par fluorescence X. Ainsi, la probabilité d'absorption des photons X est obtenue en fonction de l'énergie des photons incidents, en mesurant, par exemple, les électrons Auger qui ont été émis lors de la désexcitation du système (Cf. figure 1.12). Cette technique est bien adaptée à l'étude des molécules adsorbées car dans le cas où les seuils d'absorption des adsorbats sont différents de ceux du substrat alors seul l'adsorbat va être sondé. La technique NEXAFS est très sensible à l'environnement chimique des adsorbats, en effet le passage des seuils d'absorption des atomes qui constituent les adsorbats, se compose de nombreuses structures fines ayant pour origine l'excitation des électrons de coeur vers des orbitales moléculaires vides. Ainsi, les intensités et énergies des structures NEXAFS donnent directement des informations sur les liaisons chimiques locales de l'adsorbat en interaction avec le substrat. L'utilisation de rayons X polarisés linéairement est particulièrement adaptée pour étudier des molécules organiques qui possèdent des orbitales moléculaires très directionnelles, comme les molécules cycliques. En effet, l'absorption sera d'autant plus forte que la polarisation des rayons X est alignée avec la direction d'une orbitale moléculaire. Lorsque l'on excite un niveau de coeur 1s d'une molécule avec des photons incidents polarisés selon la

direction perpendiculaire à la surface alors seules les transitions vers des niveaux de valence inoccupés ayant la même orientation que le champ incident sont permises (Cf. figure 1.13) par les règles de transitions dipolaires. Ces règles font de cette technique un outil idéal pour étudier la géométrie d'adsorption de molécules organiques sur des surfaces.

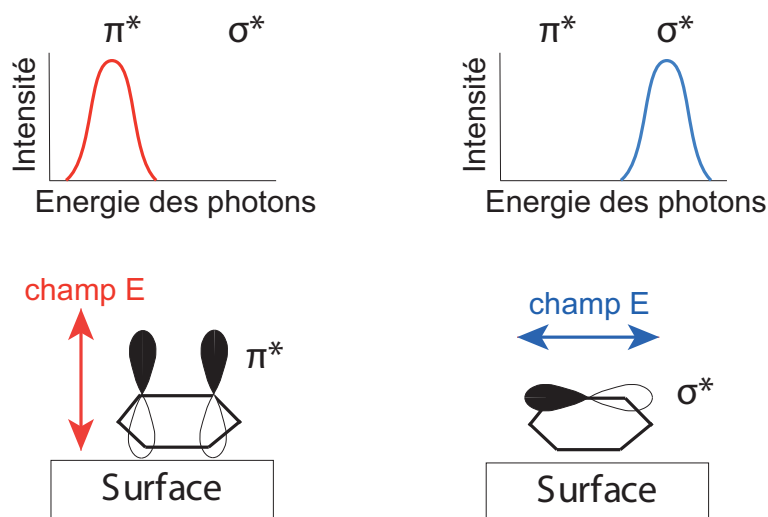


FIGURE 1.13 – Schéma indiquant quelles sont les orbitales sondées par la technique NEXAFS en fonction de l'orientation du vecteur polarisation incident.

Les mesures NEXAFS présentées dans ce travail ont été réalisées au synchrotron MAX-lab de Suède au seuil 1s de l'azote présent dans les molécules de phthalocyanines. Il dispose d'un onduleur et permet l'émission de photons X polarisés rectilignement entre 60 eV et 1000 eV environ, avec un pouvoir de résolution atteignant 50 meV pour une énergie de photon de 300 eV. La station expérimentale en bout de ligne se compose de deux enceintes : une chambre de préparation et une chambre d'analyse qui ont permis de préparer les films moléculaires dans les mêmes conditions expérimentales qu'à l'INSP. La chambre de préparation dispose d'un manipulateur dont l'embout interchangeable permet la préparation des échantillons de silicium, un système d'entrée de gaz et un dispositif de diffraction d'électrons lents. Afin d'assurer un maximum de sensibilité à la surface et pouvoir ainsi étudier des couches monoatomiques, l'échantillon est illuminé sous une incidence d'environ  $7^\circ$ . Le transfert dans la chambre d'analyse se fait en translatant l'ensemble du manipulateur. Cette seconde chambre est équipée d'un analyseur de photoélectrons de type Scienta qui permet de réaliser à la fois des mesures de photoémission à haute résolution et des mesures d'absorption X. Plus de détails sur les caractéristiques techniques de la ligne I511 peuvent être obtenus dans l'article de Denecke et al. [42].



Les spectres NEXAFS au seuil de l'azote 1s présentés par la suite ont été normalisés en divisant le signal obtenu par le flux incident enregistré sur une grille d'or placée sur le trajet du faisceau incident pour s'affranchir des possibles fluctuations du faisceau incident. Tous les spectres sont ensuite normalisés à basse énergie car, à haute énergie, les électrons émis loin du seuil d'absorption sont issus de processus inélastiques qui ne dépendent pas de la polarisation incidente du champ électrique [119].

### 1.3.3 Microscopies à sonde locale

#### 1.3.3.1 Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM), inventée en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer ce qui leur a valu le Prix Nobel de Physique en 1986 [20], est une microscopie à sonde locale qui permet d'imager des surfaces à l'échelle atomique. Cette technique, capable de déterminer la densité d'états électroniques d'une surface conductrice, permet d'imager la surface de nos échantillons et renseigne sur la manière dont vont venir s'accrocher les molécules sur les surfaces de silicium.

#### Principe

Le principe du STM réside en la mesure d'un courant  $I_t$  qui traverse une jonction séparée par deux électrodes conductrices. Les deux électrodes sont d'une part la surface, qui nécessite d'être conductrice (ou semi-conductrice) ce qui constitue une des limites de cette technique, et d'autre part la pointe, métallique, qui vient s'approcher typiquement à moins d'un nanomètre seulement de cette surface (voir figure 1.14).

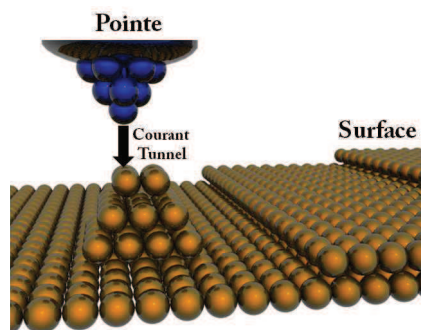


FIGURE 1.14 – Schéma de la pointe STM (bleu) et de la surface (jaune).

En appliquant une différence de potentiel  $V$  entre les deux conducteurs, on assiste au phénomène quantique connu sous le nom d'effet tunnel qui donne naissance à un courant de faible intensité (de l'ordre du nanoampère) et qui est dû au recouvrement partiel des fonctions d'ondes électroniques de part et d'autre d'une barrière de potentiel. Classiquement infranchissable par les électrons, cette barrière est isolante, constituée de vide ; elle peut également être constituée d'un milieu isolant liquide, solide ou gazeux. C'est la mesure de ce courant tunnel qui nous permet, par une échelle de contraste, de reconstituer les images 2D ou 3D des surfaces étudiées. La viabilité de la mesure STM réside en plusieurs points essentiels qui seront expliqués par la suite : l'effet tunnel, phénomène quantique constituant la base théorique du dispositif, une pointe de qualité se terminant idéalement par un atome seulement pour atteindre la résolution atomique, des déplacements ultra fins de la pointe et un système électronique et mécanique de pointe capables d'assurer la mesure.

### L'effet tunnel

Ce phénomène quantique s'explique par le fait qu'un électron possède une probabilité non nulle de traverser une barrière de potentiel dont l'énergie est supérieure à celle de l'électron (voir la figure 1.15). Différentes descriptions théoriques ont été proposées pour décrire l'effet tunnel [127]. En général, on considère que dans le solide, les électrons au niveau de Fermi sont confinés car ils ne possèdent pas l'énergie minimum appelée "travail de sortie" pour s'extraire et atteindre les niveaux du vide. La fonction d'onde décrivant les électrons décroît exponentiellement dans le vide comme schématisé figure 1.15.

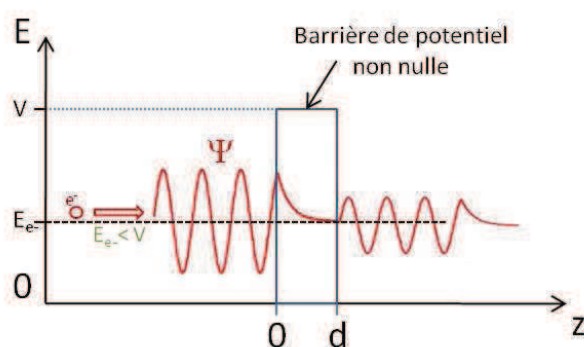


FIGURE 1.15 – Passage d'un électron d'énergie  $E_{e-}$  au travers d'une barrière de potentiel d'énergie  $V$  et de largeur  $d$ , avec  $E_{e-} < V$ .

Si l'on approche suffisamment la pointe de la surface, leurs fonctions d'ondes se re-

couvrent et en appliquant une tension entre les deux, les électrons vont créer un courant tunnel  $I$  proportionnel au coefficient de transmission de la barrière tunnel tel que :

$$I \propto e^{-2\sqrt{E_e - V}d/2m}$$

Ainsi on constate que la probabilité pour un électron de traverser la barrière de potentiel décroît exponentiellement avec la largeur  $d$  de cette barrière. Typiquement, la largeur de la barrière doit être inférieure au nanomètre pour que la transmission soit mesurable.

La figure 1.16 schématise l'effet de la tension sur la barrière de potentiel et permet de comprendre ce qui est mesuré lorsqu'on applique une tension positive ou négative sur l'échantillon. En fait, lorsqu'on approche la pointe de la surface, leur niveau de Fermi respectif s'égalise et expérimentalement, sans différence de potentiel entre les deux électrodes, le courant tunnel global est nul dans la jonction (Cf. figure 1.16a). Il faut donc appliquer une tension pour qu'un courant tunnel soit créé. Selon le signe de la tension appliquée (conventionnellement appliquée à l'échantillon), le sens du courant dans la jonction change et on parle de polarisation de la jonction tunnel.

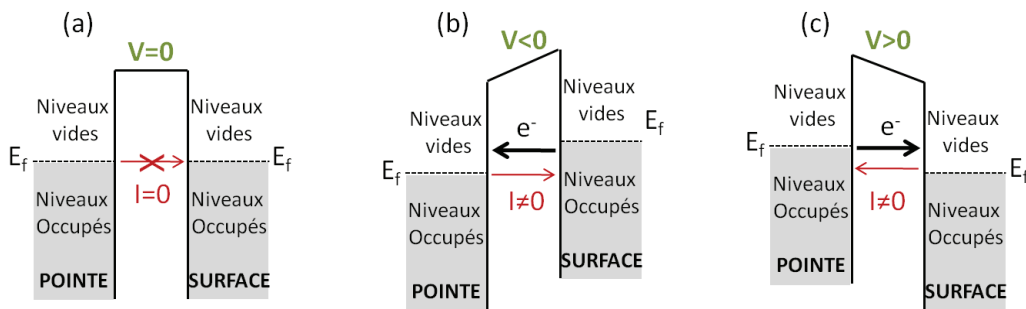


FIGURE 1.16 – Polarisation de la jonction tunnel suivant la tension appliquée sur la surface de l'échantillon : (a) Aucune différence de potentiel n'est appliquée, le courant est nul. (b) Une tension négative est appliquée sur la surface, les électrons de la surface circulent des états pleins de la surface vers la pointe. (c) Une tension positive est appliquée sur la surface, les électrons de la pointe circulent de la pointe vers les états vides de la surface.

Lorsqu'on applique une tension négative sur l'échantillon, les niveaux électroniques de ce dernier vont être décalés vers des énergies supérieures et les électrons du niveau de Fermi de l'échantillon vont pouvoir passer par effet tunnel dans les états vides de la pointe. Dû à la disymétrisation de la barrière, les électrons vont aller occuper les niveaux situés juste au-dessus du niveau de Fermi de la pointe et on va alors observer dans ce cas les états pleins de l'échantillon (Cf. figure 1.16b). Si au contraire on applique une tension positive

sur l'échantillon, son niveau de Fermi va baisser et ce sont les électrons de la pointe qui vont venir peupler les états vides de l'échantillon. Donc ici, c'est la densité d'états vides de la surface que l'on va sonder (Cf. figure 1.16c).

On comprend bien alors que la quantité mesurée et imagée en STM correspond à la densité d'états électroniques pleins ou vides à la surface d'un échantillon métallique ou semi-conducteur au niveau de Fermi de la pointe.

### Détails expérimentaux

Les mesures STM présentées dans ce manuscrit ont été obtenues sur deux microscopes commerciaux de la firme Omicron fonctionnant sous UHV, toutes les mesures ont été faites à température ambiante. Les descriptions ci-dessous s'appliquent aux deux appareils.

**Mode courant constant :** Afin d'imager la surface d'un échantillon, la méthode de balayage que nous avons utilisée consiste à travailler à courant constant tandis que l'autre méthode consiste à travailler à hauteur constante. Dans notre cas, nous avons fixé un courant de consigne. En chacun des points balayés par la pointe, le courant tunnel est mesuré et comparé à la valeur imposée grâce à une boucle de contre-réaction. La hauteur de la pointe est ajustée grâce à des céramiques piézo-électriques de façon à rétablir la valeur du courant imposé. On enregistre alors les déplacements des tubes piézo-électriques qui permettent de garder le courant constant.

**Céramiques piézo-électriques :** Les cristaux piézo-électriques d'un STM sont déformés de quelques picomètres seulement par l'application de tensions de quelques millivolts. C'est grâce à ces déplacements ultra fins qu'est rendue possible la mesure STM. Les piézo-électriques permettent à la fois le balayage de la surface selon les axes (x,y) et l'ajustement de la distance pointe-surface selon l'axe z.

**Système anti-vibration :** L'isolation mécanique du STM se fait à plusieurs niveaux. Le châssis de la chambre UHV contenant le STM est posé au sol sur de la mousse compacte qui coupe les vibrations aux basses fréquences. De plus, comme elle est connectée aux autres enceintes UHV, la chambre du STM en est découplée mécaniquement par l'intermédiaire de deux soufflets faisant office de ressort. Le STM est quant à lui suspendu dans la chambre UHV par quatre ressorts et ses mouvements sont amortis par courants de Foucault.

**La pointe :** Bien qu'une quantité de facteurs différents influence la qualité des images, il paraît évident qu'une pointe de bonne qualité est essentielle pour envisager une série d'expériences réussies. Celle-ci doit se terminer par un seul atome pour obtenir une résolution atomique et un contraste suffisant. Les pointes que nous avons utilisées sont en tungstène et leur préparation s'effectue en deux étapes : une attaque électrochimique ex-situ et un chauffage sous vide [45].

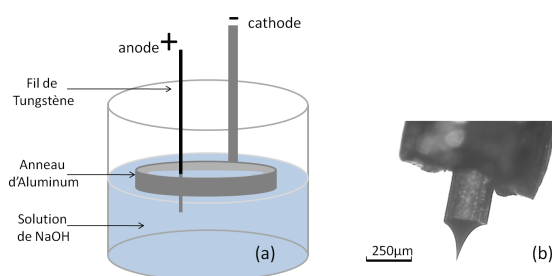


FIGURE 1.17 – (a) Schéma du montage de fabrication de la pointe par attaque électrochimique.

(b) Photo d'une pointe STM obtenue au microscope optique.

La pointe est fabriquée à partir d'un fil de tungstène de 0,25 mm de diamètre qui est préalablement nettoyé à l'acétone puis à l'alcool dans un bain ultrason. Le fil est ensuite fixé sur un porte-pointe compatible à l'équipement STM Omicron qui a été également nettoyé suivant le même procédé. Ce fil est alors soigneusement sectionné à longueur de 2 à 4 mm.

La première étape de fabrication consiste en une attaque électrochimique (Cf. figure 1.17a). L'extrémité du fil de tungstène est plongée dans une solution aqueuse de NaOH de concentration 2 mol/L à profondeur de 1 à 2 mm. Ce fil de tungstène, immergé dans la solution, constitue l'anode qui est encerclée par une cathode en aluminium. Une tension est appliquée entre les deux électrodes (de l'ordre de 5 à 10 V) pour activer la réaction chimique et le tungstène est rapidement attaqué au niveau du ménisque (localisée, l'attaque doit se faire sans la moindre vibration). Lors du processus, le tungstène se dissout en oxyde de tungstène jusqu'à la rupture du fil. Un circuit électronique détecte alors une baisse brutale du courant et stoppe l'attaque, ce qui est nécessaire pour conserver une pointe fine. La pointe est sortie avec précaution de la solution et immédiatement rincée à l'eau. La figure 1.17b présente une image de la pointe obtenue au microscope optique après l'étape d'attaque électrochimique. Ce premier aperçu au microscope permet de ne pas introduire sous vide des pointes dont la

forme est déjà suspecte ”à vue d’œil”.

La pointe est alors introduite dans le bâti UHV et dégazée par un passage de courant à 7 A. Elle est ensuite chauffée à environ 11 A pendant plusieurs secondes afin de retirer sa couche d’oxyde et c’est ce qui constitue la deuxième grande étape de sa fabrication. La procédure de chauffage peut être répétée si la pression dans le bâti monte trop en un temps trop court ( $P \sim 10^{-9}$  mbar pendant quelques secondes). Lors du chauffage, le courant appliqué varie d’une pointe à l’autre et en réalité c’est l’œil qui sert d’outil de mesure : la pointe doit être portée à la couleur jaune.

### 1.3.3.2 Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est un microscope à sonde locale qui permet de donner une représentation de la surface de tout type de matériau (conducteur, isolant) à l’échelle du nanomètre. Cette technique est basée sur la mesure de forces (Van der Waals, électrostatique, répulsion ionique, friction...) entre une pointe et la surface d’un échantillon et a été développée à la suite du STM [19].

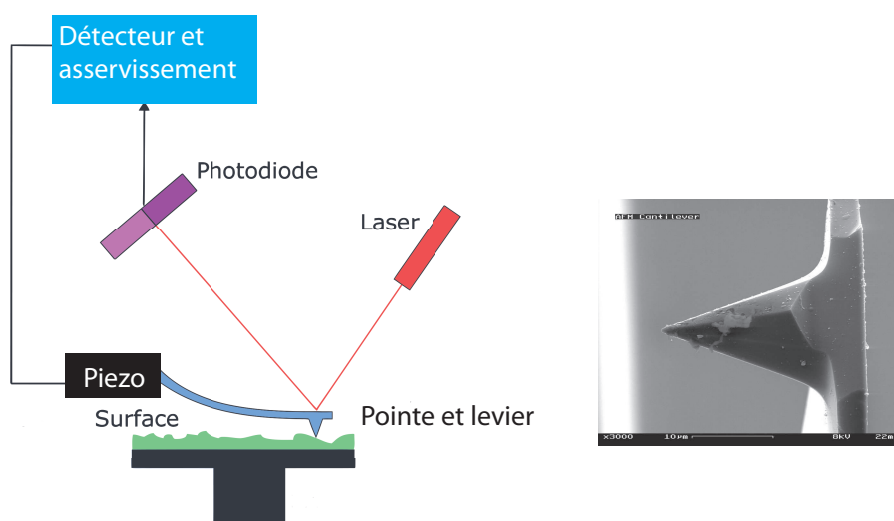


FIGURE 1.18 – *Principe de fonctionnement de l’AFM (gauche), pointe AFM par microscopie électronique (droite).*

Le cœur de l’AFM se compose d’un bras de levier muni d’une pointe à son extrémité qui va être utilisée pour scanner la surface de l’échantillon, comme illustré sur la figure 1.18. Le levier est généralement en silicium et le rayon de courbure de la pointe est de l’ordre de

quelques nanomètres. Lorsque la pointe est approchée de la surface de l'échantillon, les forces entre la pointe et l'échantillon provoquent la déviation du bras de levier. Cette déviation est mesurée en utilisant un faisceau laser réfléchi sur un réseau de photodiodes par la surface supérieure du levier.

Dans ce travail, j'ai utilisé l'AFM commercial Veeco en collaboration avec E. Lacaze de l'INSP. Afin de limiter le contact direct entre la pointe et la surface des films moléculaires, nous avons utilisé le mode Tapping qui consiste à faire osciller le bras de levier et la pointe au voisinage de l'échantillon avec une amplitude constante. La fréquence d'oscillation est choisie un peu inférieure à la fréquence de résonance du bras de levier et dans nos mesures se situait autour de 150 kHz. A partir des images de la topographie de surface obtenues en mode tapping, il est possible de déterminer la taille des objets sur la surface des échantillons. Alors que la résolution latérale est limitée par le rayon de courbure et la forme de la pointe (autour de 15 nm), l'épaisseur des objets peut être connue avec une précision de quelques dixièmes de nanomètre.

## 1.4 Modèles optiques

### 1.4.1 Relations de Fresnel pour le modèle à trois couches

Dans ce paragraphe nous allons nous servir du modèle à trois couches pour relier les quantités mesurées en SRDS ( $\Delta R_s/R_s$  et  $\Delta R_p/R_p$ ) aux propriétés optiques des films étudiés. Tel que présenté sur la figure 1.19, on considère dans ce modèle la présence, à la surface, d'une couche intermédiaire (milieu 2) d'épaisseur uniforme  $d$  dont l'indice passe de l'indice optique du matériau volumique (milieu 3) à celui du vide (milieu 1). Les milieux 1 et 3 sont considérés semi-infinis et présentent des surfaces **planes et homogènes**, on considère les trois milieux comme étant **isotropes**.

Décrivons tout d'abord le faisceau de lumière émis comme la propagation d'une onde électromagnétique plane dans un milieu et dont la solution est définie telle que :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_o \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Où  $\vec{E}$  est le champ électrique d'amplitude complexe  $\vec{E}_o$  se propageant à la fréquence angulaire  $\omega$ , de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de vecteur position  $\vec{r}$ . On se place ici dans l'hypothèse d'un champ local se propageant dans un milieu isotrope et homogène.

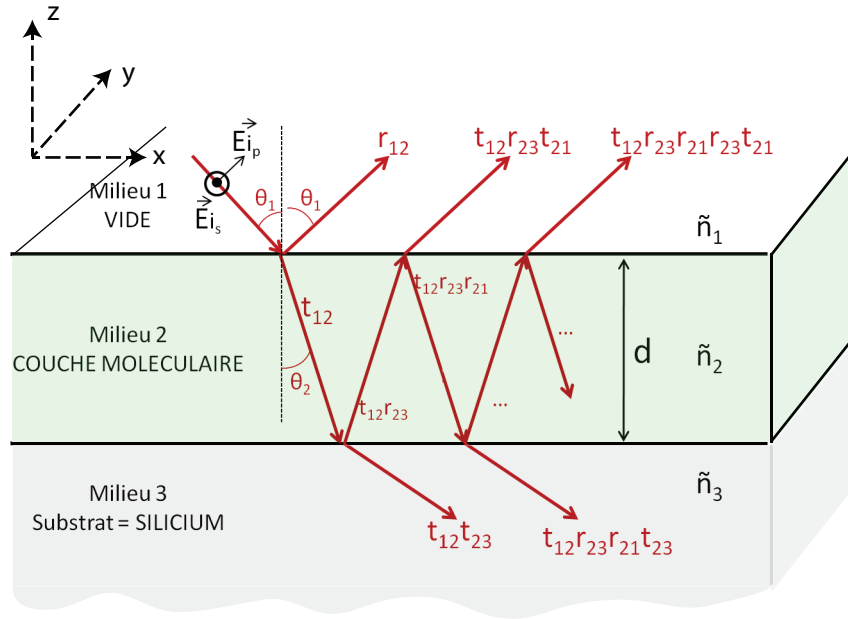


FIGURE 1.19 – Schéma du modèle à trois couches.

A l'interface entre deux milieux, le coefficient de réflexion de Fresnel  $r$  de cette onde est défini comme le rapport des amplitudes complexes du vecteur électrique des ondes réfléchies  $\vec{E}_r$  et incidentes  $\vec{E}_i$  :

$$r = \frac{E_r}{E_i}$$

L'indice complexe d'un milieu  $j$  est lié à sa fonction diélectrique (on considère que la perméabilité magnétique vaut 1 dans la gamme de longueur d'onde du visible) par l'expression :

$$\tilde{n}_j = \sqrt{\tilde{\epsilon}_j}$$

avec la fonction diélectrique complexe  $\tilde{\epsilon}_j = \epsilon' + i\epsilon''$  en raison de la convention  $(-\omega t)$  utilisée.

Le coefficient de Fresnel  $r$  dépend de la polarisation de l'onde incidente (s ou p) ainsi que des angles d'incidence et de réflexion  $\theta_1$ , et de transmission  $\theta_2$ . Pour calculer ce coefficient à l'interface entre les milieux 1 et 2, on considère les relations de continuité des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques associés à l'onde considérée lors de son passage à l'interface [22]. On obtient ainsi les coefficients de Fresnel en polarisation s et p :



$$r_{s12} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 - \tilde{n}_2 \cos \theta_2}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2} \quad \text{et} \quad r_{p12} = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 - \tilde{n}_1 \cos \theta_2}{\tilde{n}_1 \cos \theta_2 + \tilde{n}_2 \cos \theta_1}$$

avec  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les angles définissant respectivement la direction de propagation des ondes incidentes et transmises et  $\tilde{n}_1$  et  $\tilde{n}_2$  les indices complexes respectivement des milieux 1 et 2 (Cf. figure 1.19). Dans notre dispositif de SRDS, l'angle  $\theta_1$  vaut  $45^\circ$  et l'angle complexe  $\theta_2$  sera calculé en utilisant la loi de Snell-Descartes.

Afin de transposer ces coefficients de Fresnel dans le cas du système à trois couches, on introduit le déphasage  $\beta$  induit par une traversée du milieu 2 d'indice  $\tilde{n}_2$  et d'épaisseur  $d$  :

$$2\beta = \frac{4\pi \cdot \tilde{n}_2 \cdot d \cdot \cos(\theta_2)}{\lambda}$$

Le coefficient 2 en facteur devant le déphasage  $\beta$  provient du fait que l'interface est traversée deux fois par chacun des rayons.

Grâce au calcul des amplitudes de tous les rayons réfléchis dans le vide (définis sur la figure 1.19), il est possible de décrire le coefficient de réflexion global qui est la somme de toutes ces amplitudes. En utilisant les relations  $r_{12} = -r_{21}$  et  $t_{12}t_{21} = 1 - r_{21}^2$ , on peut exprimer ce coefficient de Fresnel global dans un système à trois couches comme une suite géométrique de raison  $r_{21}r_{23}e^{-2i\beta}$  tel que :

$$r_{s123} = \frac{r_{s12} + r_{s23} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{s12}r_{s23} \cdot e^{-2i\beta}}$$

$$r_{p123} = \frac{r_{p12} + r_{p23} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{p12}r_{p23} \cdot e^{-2i\beta}}$$

La réflectivité du système à trois couches est donc :

$$R_{123} = |r_{123}|^2 = R(d)$$

Dans le cas où on n'a pas de milieu 2 (couche moléculaire intermédiaire), ce qui sera le cas au temps  $t=0$ , la réflectivité s'écrit simplement :

$$R(0) = |r_{13}|^2 = R_{13}$$

Et finalement, la réflectivité différentielle normalisée du système à trois couches s'écrit :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)}$$

Connaissant l'épaisseur du film et les fonctions diélectriques des milieux 1, 2 et 3, il est possible de calculer de manière exacte le signal de SRDS. Néanmoins, ces équations peuvent se simplifier dans le cas où l'épaisseur de la couche intermédiaire est petite devant la longueur d'onde.

## 1.4.2 Approximation des relations de Fresnel pour le modèle à trois couches

### 1.4.2.1 Calcul approximé du signal SRDS : couche isotrope et homogène

Dans le cas où la couche 2 a une épaisseur très petite devant la longueur d'onde et la couche 1 est le vide ( $\tilde{n}_1 = 1$  et  $\tilde{\epsilon}_1 = 1$ ), Aspnes et McIntyre [90] ont montré qu'il est possible d'effectuer un développement limité au premier ordre en  $d/\lambda$  qui permet de simplifier les formules :

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{8\pi.d.\cos\theta_1}{\lambda} \text{Im}\left(\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_3}{\tilde{\epsilon}_3 - 1}\right) \quad (1.5)$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi.d.\cos\theta_1}{\lambda} \text{Im}\left[\left(\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_3}{\tilde{\epsilon}_3 - 1}\right) \cdot \left(\frac{1 - (1/\tilde{\epsilon}_2\tilde{\epsilon}_3)(\tilde{\epsilon}_2 + \tilde{\epsilon}_3)\sin^2\theta_1}{1 - (1/\tilde{\epsilon}_3)(1 + \tilde{\epsilon}_3)\sin^2\theta_1}\right)\right]$$

Ces formules ont l'avantage de pouvoir être discutées plus facilement d'un point de vue physique. A noter que leur domaine de validité est en fait assez restreint : de l'épaisseur nulle à quelques nanomètres seulement. Pour illustrer ces formules, le calcul du signal SRDS est reporté sur la figure 1.20 dans le cas de l'approximation au premier ordre, au second ordre et dans le cas du calcul complet faisant intervenir les équations de Fresnel.

On remarque tout d'abord que l'approximation linéaire au premier ordre n'est valide que pour des valeurs de  $d/\lambda$  inférieures à 0,02 en polarisation p et inférieures à 0,01 en polarisation s. Ainsi, pour une longueur d'onde dans le visible, ce modèle est valide si l'épaisseur du film ne dépasse pas 5 nm à 10 nm, ce qui correspond à des films de quelques monocouches d'épaisseur. C'est pourquoi le calcul de spectres SRDS de films possédant une épaisseur supérieure à 10 nm doit être fait en utilisant les équations de Fresnel. D'autre part, le calcul illustré sur la figure 1.20 a été obtenu en considérant une couche absorbante ( $n_2 = 3$ ,  $k_2 = 1.5$ ) déposée sur un substrat métallique réfléchissant ( $n_3 = 2$ ,  $k_3 = 4$ ) immergé dans de l'eau. On

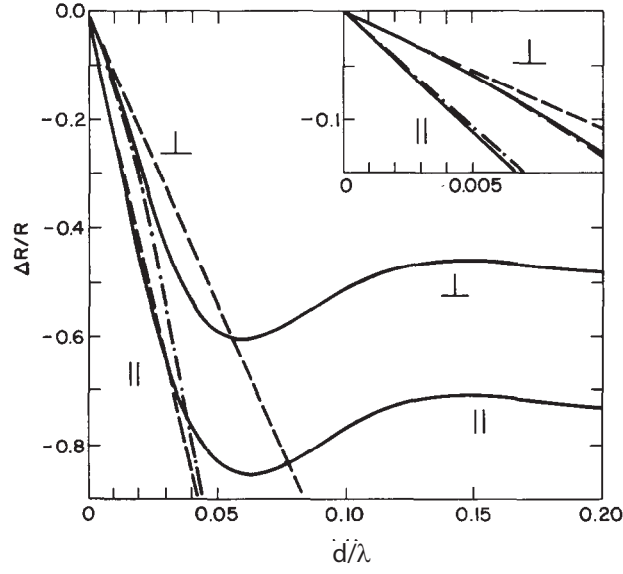


FIGURE 1.20 – Calculs de  $\Delta R/R$  dans l'approximation linéaire (---), dans l'approximation au second ordre (-.-.-) et sans approximation (équations de Fresnel) en trait plein ; pour les deux états de polarisation parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence (d'après [90]).

voit que pour les deux polarisations, le signal SRDS décroît rapidement pour des épaisseurs croissantes du film, des interférences commencent alors à être visibles à partir d'une épaisseur d'environ 50 nm.

#### 1.4.2.2 Calcul approximé du signal RAS : couche anisotrope et homogène

Dans le cas de surfaces anisotropes biaxiales, les calculs effectués dans la section 1.4.1 ne sont plus valables du fait de la non équivalence des fonctions diélectriques de la couche intermédiaire dans le plan de la surface. Il est nécessaire d'introduire une composante de surface dans la fonction diélectrique qui va être différente selon les deux directions du plan de la surface, comme démontré par Del Sole [41]. Dans ces conditions, il est possible de montrer que dans le cas d'une couche anisotrope d'épaisseur  $d$ , la différence de réflectivité dans deux directions orthogonales du plan de la surface et sous incidence normale, peut s'écrire de la manière suivante [60, 89] :

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{4i\pi d}{\lambda} \frac{(\tilde{\epsilon}_{2xx} - \tilde{\epsilon}_{2yy})}{\tilde{\epsilon}_3 - 1} = \frac{4i\pi d}{\lambda} \frac{(\Delta \tilde{\epsilon}_2)}{\tilde{\epsilon}_3 - 1} \quad (1.6)$$

avec  $\tilde{\epsilon}_{2xx}$  et  $\tilde{\epsilon}_{2yy}$  les composantes du tenseur diélectrique de la couche 2 d'épaisseur  $d$ ,

selon les directions  $x$  et  $y$  telles que représentées sur la figure 1.19.

On peut remarquer que dans le cas où  $\Delta\tilde{\epsilon}_2 = \tilde{\epsilon}_{2xx} - 1$ , c'est-à-dire que seule la direction  $x$  contribue à la fonction diélectrique de la surface, alors les équations 1.5 et 1.6 sont reliées par la formule suivante :

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{8\pi \cdot d \cdot \cos\theta_1}{\lambda} \text{Im}\left(\frac{\tilde{\epsilon}_{2xx} - \tilde{\epsilon}_3}{\tilde{\epsilon}_3 - 1}\right) = \sqrt{2} \text{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) \quad (1.7)$$

en considérant une incidence à  $\theta_1 = 45^\circ$  et en remarquant que :

$$\text{Im}\left(\frac{\tilde{\epsilon}_{2xx} - \tilde{\epsilon}_3}{\tilde{\epsilon}_3 - 1}\right) = \text{Im}\left(\frac{\tilde{\epsilon}_{2xx} - 1}{\tilde{\epsilon}_3 - 1} + \frac{1 - \tilde{\epsilon}_3}{\tilde{\epsilon}_3 - 1}\right) = \text{Im}\left(\frac{\tilde{\epsilon}_{2xx} - 1}{\tilde{\epsilon}_3 - 1} + 1\right) = \text{Im}\left(\frac{\tilde{\epsilon}_{2xx} - 1}{\tilde{\epsilon}_3 - 1}\right)$$

### 1.4.3 Théorie de milieu effectif : couche inhomogène

Dans le cas où la couche est inhomogène, par exemple formée d'îlots de molécules dans le vide, alors ses propriétés optiques peuvent être décrites en utilisant une fonction diélectrique effective. Lorsqu'une onde électromagnétique (OEM) interagit avec un ensemble de particules, le champ qui agit est un champ local qui est la somme du champ extérieur appliqué (OEM) et des champs créés par les dipôles des autres particules. Sous certaines conditions, ce champ local peut être exprimé sous la forme d'un champ effectif moyen qui sera le même pour toutes les particules. La couche inhomogène est considérée comme un milieu homogène, de fonction diélectrique effective obtenue par une moyenne spatiale des fonctions diélectriques des particules et de leur environnement, dépendant de la géométrie du système. Cette méthode ne s'applique que dans l'approximation quasi-statique pour laquelle la taille des particules est petite devant la longueur d'onde de la lumière et en négligeant les interactions à courte distance entre les particules.

#### 1.4.3.1 Modèle de Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett [88] est un modèle du milieu effectif qui est inspiré de la méthode de Clausius-Mossotti et dans lequel on considère des sphères plongées dans un milieu diélectrique, ici le vide [90]. Ce modèle, illustré schématiquement sur la figure 1.21, permet de rendre compte de l'influence de l'inhomogénéité du système et des particules sur les propriétés optiques.

Selon ce modèle, la fonction diélectrique effective  $\tilde{\epsilon}_{eff}$  est reliée à la fonction diélectrique d'une particule individuelle et la fonction diélectrique de la matrice hôte (ici le vide) selon la

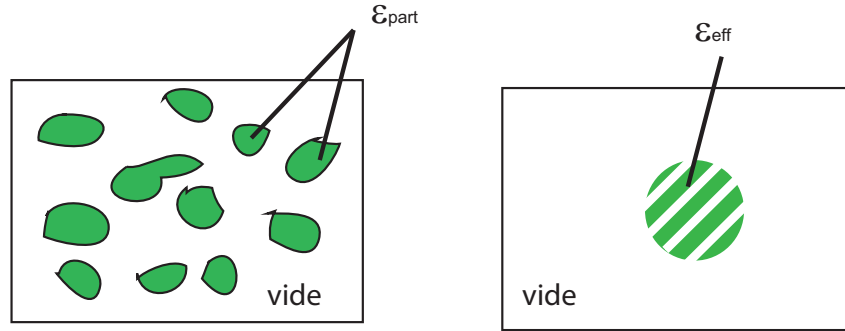


FIGURE 1.21 – Schéma représentant une assemblée de particules de fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_{part}$  plongées dans le vide (gauche), modélisation dans la théorie de Maxwell-Garnett (droite).

formule suivante :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - 1}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2} = f \frac{\tilde{\epsilon}_{part} - 1}{\tilde{\epsilon}_{part} + 2} \quad (1.8)$$

où  $f$  représente la fraction volumique de particules dans le vide et  $\tilde{\epsilon}_{part}$  est la fonction diélectrique de la particule. Ce modèle est valable pour des fractions volumiques généralement faibles et de grandes distances inter-particules. Néanmoins, il nous donnera une idée pour des fractions plus grandes et sera utilisé à titre indicatif pour rendre compte des décalages observés dans les spectres SRDS expérimentaux. A titre d'illustration, la figure 1.22 donne la réflectance de particules sphériques dans le vide déposées sur un substrat d'indice constant, pour plusieurs fractions volumiques. La fonction diélectrique des particules correspond à la fonction diélectrique de molécules organiques de  $Pc_2Lu$ . Les calculs ont été faits en utilisant le programme commercial Film Wizzard.

On remarque un décalage vers le rouge, de l'ordre de 0.015 eV, de la structure lorsque le taux de remplissage augmente.

#### 1.4.3.2 Cas de particules anisotropes

Le modèle ci-dessus peut être modifié pour prendre en compte l'anisotropie des particules en considérant des formes de type ellipsoïdales. Ainsi, il faut tenir compte des coefficients de dépolarisation de l'ellipsoïde qui ne sont pas tous égaux suivant les trois directions principales. Dans le cas d'ellipsoïdes de même forme et orientés dans la même direction la formule 1.8 peut s'écrire [36] :

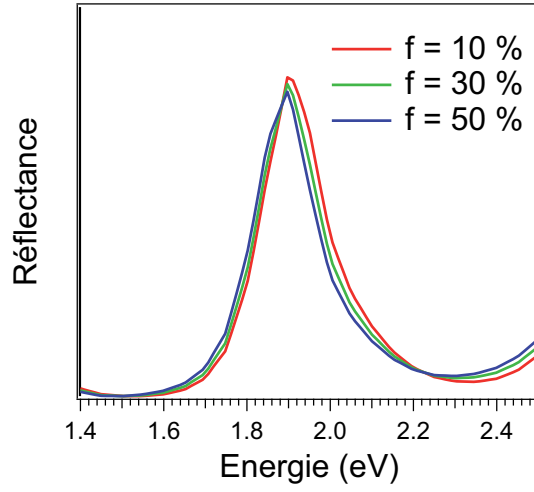


FIGURE 1.22 – Réflectance de particules sphériques dans le vide déposées sur un substrat d'indice constant pour plusieurs fractions volumiques. Les intensités ont été normalisées.

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - 1}{1 + (\tilde{\epsilon}_{eff} - 1)L_i} = f \frac{\tilde{\epsilon}_{part} - 1}{1 + (\tilde{\epsilon}_{part} - 1)L_i}$$

avec  $L_i$  le facteur de dépolarisation des particules dans la direction  $i$ ,  $L_x = L_y = L_z = 1/3$  dans le cas d'une sphère. Ce facteur est un paramètre géométrique qui traduit l'influence de la forme des particules sur leur polarisabilité. Dans le cas d'ellipsoïdes de révolution aplatis, comme illustré sur la figure 1.23, on peut l'exprimer de la manière suivante [80] :

$$L_z = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \arctan(e)) \quad \text{avec} \quad e = \left[ \left( \frac{b}{a} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$L_x = L_y = (1 - L_z)/2$$

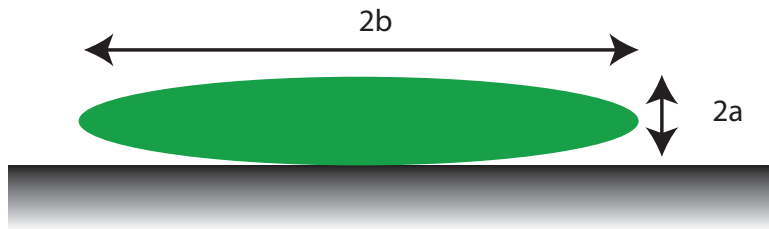


FIGURE 1.23 – Ellipsoïde aplati en forme de disque.

A titre d'illustration, la figure 1.24 présente les réflectances obtenues pour des particules

sphériques (en rouge) et pour des particules en forme de disque aplati (en bleu) dont le rapport d'anisotropie correspond au schéma de la figure 1.23. Les calculs ont été faits en utilisant le programme commercial Film Wizzard.

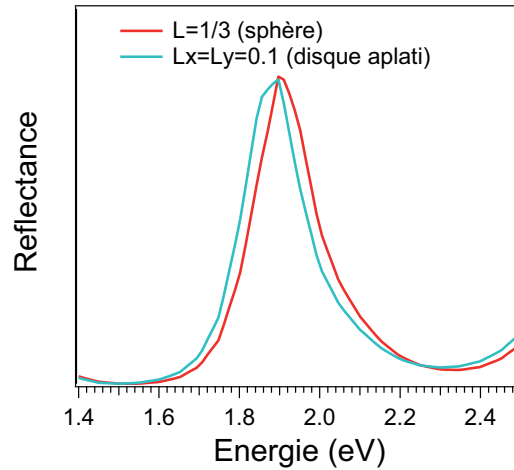


FIGURE 1.24 – Comparaison de la réflectance de particules sphériques et aplaties dans le vide déposées sur un substrat d'indice constant, pour une fraction volumique de 10%.

On remarque également un décalage important d'environ 0,03 eV vers le rouge de la structure lorsque l'anisotropie de la particule augmente.

# Chapitre 2

## Le système étudié

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Surface de silicium (100)-2x1</b>	<b>56</b>
2.1.1	Le silicium massif	56
2.1.2	Structure de la surface Si(100)-2x1	58
2.1.3	Propriétés électroniques de la surface Si(100) reconstruite 2x1	60
2.1.4	Propriétés optiques de la surface vicinale 4° Si(100)-2x1	61
2.1.5	Réactivité chimique de la surface Si(100)-2x1 propre	64
<b>2.2</b>	<b>Bisphthalocyanines de lutétium</b>	<b>66</b>
2.2.1	Généralités sur les phthalocyanines	66
2.2.2	Structure	67
2.2.3	Propriétés optiques	69
2.2.4	Caractérisation des $Pc_2Lu$ sous forme de poudre	71
2.2.5	Film élaboré par évaporation de la poudre de $Pc_2Lu$ à une température de sublimation de 270 °C : présence de $PcH_2$	76
2.2.6	Films minces de $Pc_2Lu$	79

---



## 2.1 Surface de silicium (100)-2x1

### 2.1.1 Le silicium massif

#### 2.1.1.1 Structure cristallographique

Le silicium est un élément de la quatrième colonne du tableau périodique et possède une structure électronique similaire à celle du carbone, avec quatre électrons sur sa couche externe. Il peut donc former quatre liaisons covalentes dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier (hybridation  $sp^3$ ). La structure cristallographique du silicium est de type diamant, c'est-à-dire une structure cubique à faces centrées dont les sites tétraédriques sont occupés pour moitié tel que schématisé sur la figure 2.1. Le paramètre de maille du silicium est de 5,43 Å.

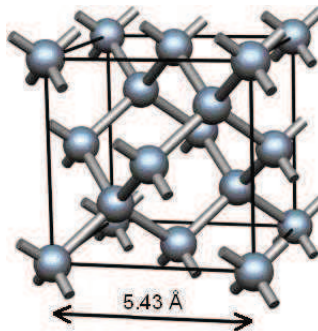


FIGURE 2.1 – Schéma de la maille élémentaire du silicium.

#### 2.1.1.2 Structure électronique et propriétés optiques

Dans ce paragraphe, on considère la structure de bande du silicium afin de décrire brièvement ses propriétés optiques qui sont liées aux transitions électroniques interbandes.

La figure 2.2 présente la structure de bande du silicium suivant deux axes de symétrie de la première zone de Brillouin [1]. Les transitions électroniques directes aux points critiques ( $E_0'$ ,  $E_1$ ,  $E_1'$  et  $E_2$ ) et la transition électronique indirecte au niveau du gap ( $E_g^{ID}$ ) sont indiquées sur le diagramme de la figure.

Le bord d'absorption du silicium correspond à la transition  $E_g^{ID}$  entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction soit une transition à 1,1 eV. Toutefois, cette transition met en jeu des phonons du cristal et sa probabilité d'occurrence est plus faible que celles des transitions directes.

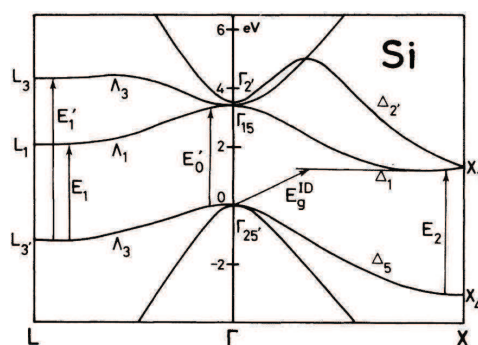


FIGURE 2.2 – Structure de bande du silicium [1].

Le gap direct correspond aux transitions dégénérées  $E_1$  et  $E_0'$  situées dans la région 3,1-3,4 eV [1] tandis que les transitions  $E_2$  se situent autour de 4,3 eV [1]. Les propriétés optiques du silicium sont dominées par les transitions aux niveaux du gap direct comme le reflète la position des structures de sa fonction diélectrique représentée sur la figure 2.3.

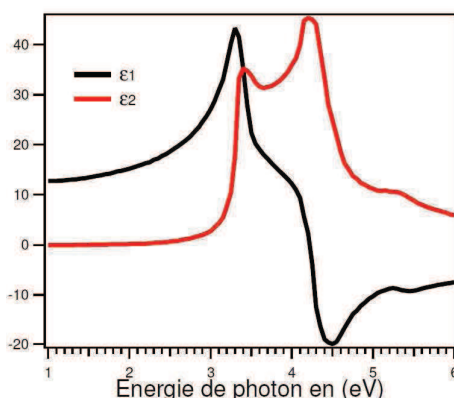


FIGURE 2.3 – Partie réelle (trait noir) et imaginaire (trait rouge) de la fonction diélectrique du silicium sur la gamme d'énergie de 1 à 6 eV.

Dans la gamme d'énergie considérée, de 1 à 6 eV, il résulte de la position de ces transitions qu'en dessous de 3 eV, le silicium est peu absorbant et peu réfléchissant, alors qu'au-delà de 3 eV, il devient plus absorbant et plus réfléchissant. En accord avec l'expression des coefficients de Fresnel présentés dans le chapitre 1, notons ici que la réflectivité dépend de la polarisation de la lumière incidente.

## 2.1.2 Structure de la surface Si(100)-2x1

### 2.1.2.1 Structure

La coupe d'un cristal de silicium dans la direction (100) fournit idéalement une surface dont les atomes de la première couche ont deux liaisons pendantes contenant chacune un électron (voir figure 2.4A). Cette configuration électronique étant coûteuse en énergie, la surface Si(100) subit une reconstruction de surface. Les atomes de surface s'apparient de manière à diminuer de moitié le nombre de liaisons pendantes (voir figure 2.4B) et les dimères obtenus s'organisent en lignes sur la surface tel qu'imaginé sur la figure 2.5B. La formation de dimères abaisse l'énergie totale de la surface car le coût des contraintes induites par la reconstruction est compensé par le gain que représente la diminution du nombre de liaisons pendantes [93]. C'est la liaison pendante à moitié pleine qui va alors gouverner la réactivité de la surface.

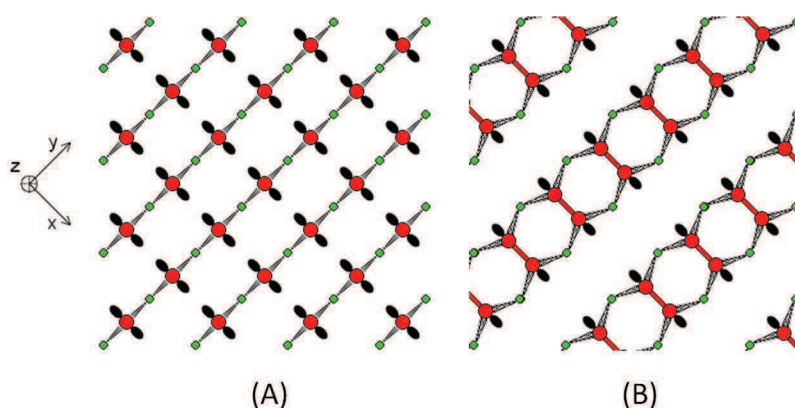


FIGURE 2.4 – (A) : Surface Si(100) non reconstruite et (B) : Surface Si(100) reconstruite 2x1. Les atomes de surface sont représentés en rouge, les atomes de la deuxième couche en vert et les liaisons pendantes en noir.

L'image STM présentée sur la figure 2.5B rend compte de la reconstruction 2x1 et on distingue aisément les rangées de dimères formées sur la surface. Un schéma sur lequel sont reportées les distances caractéristiques de la surface est présenté figure 2.5A.

Lorsqu'une surface nominale est préparée sous ultra haut vide par chauffage, il se forme des terrasses monoatomiques où les rangées de dimères sont orientées à 90° les unes par rapport aux autres. Cette surface bidomaine est constituée par un mélange de terrasses 2x1 et 1x2, et il existe en moyenne autant de rangées dans un sens que dans l'autre, la rendant ainsi isotrope et impossible à étudier en utilisant la technique RAS.

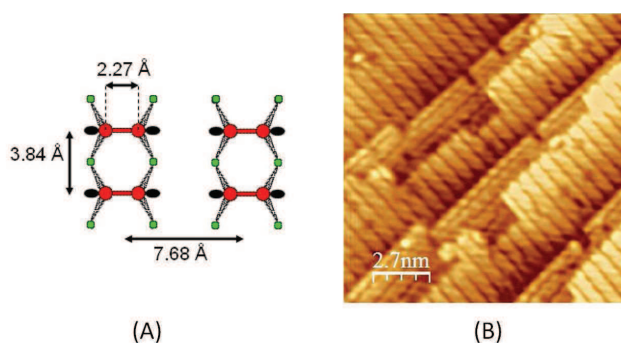


FIGURE 2.5 – (A) : Schéma des dimères de la surface  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$  et (B) : Image STM  $13.7\times 13.7\text{ nm}^2$  des lignes de dimères de  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$  (états vides de la surface).

Lors de ma thèse, nous avons préféré l'utilisation de surfaces monodomaines et donc, anisotropes.

### 2.1.2.2 Surface vicinale $4^\circ$ de $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$

Les surfaces monodomaines de silicium (100)-2x1 sont préparées à partir de surfaces dites "vicinales" dont l'angle de désorientation dans la direction [011] est de  $4^\circ$  [129].

Pour un tel angle de désorientation, il est connu [32, 125] que les simples marches s'apparient de manière à créer des doubles marches séparées par des terrasses d'une largeur de 3,9 nm en moyenne. L'appariement des terrasses monoatomiques, favorable énergétiquement [125], provient de l'électromigration des atomes de surface. De part et d'autre de ces doubles marches, les dimères ont la même orientation et les lignes de dimères sont orthogonales aux bords de marches [125] tel que le montre l'image STM de la figure 2.6. Les images STM de cette figure ont été enregistrées sur deux échantillons différents et représentent les états vides (a) et pleins (b) de la surface vicinale (100)-2x1. On remarque que la taille des terrasses peut varier de 2,5 à 4,5 nm. Le cliché LEED d'une telle surface à marches présente la figure de diffraction rectangulaire correspondant à un seul domaine reconstruit  $2\times 1$  (Cf. figure 2.6c).

On remarque sur le cliché LEED un dédoublement de certaines taches dû à la contribution des marches sur la figure de diffraction [74].

Bien que non utilisées au cours de ma thèse, je voudrais mentionner la possibilité de préparer des surfaces monodomaines à partir de surfaces  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$  nominales dont on fait migrer les marches par le mécanisme d'électromigration. En faisant passer un courant au travers d'un échantillon parfaitement orienté (de désorientation maximale de  $0.05^\circ$ ) et porté à haute température (supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ ), les marches deviennent mobiles et s'accumulent

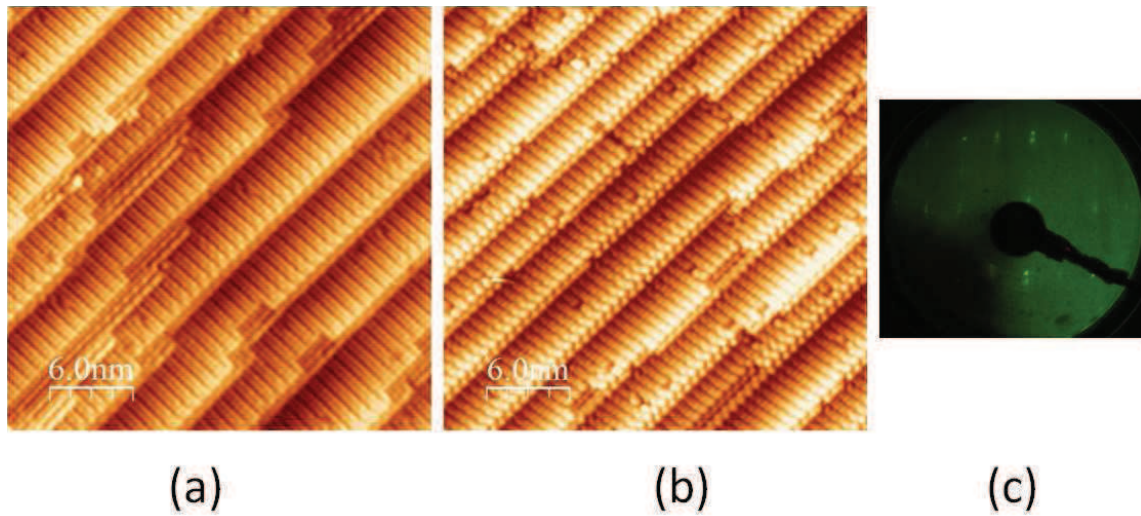


FIGURE 2.6 – Surface vicinale  $4^\circ$  Si(100)- $2\times 1$ . (a) : Image STM  $30\times 30\text{ nm}^2$  (+2V, états vides), (b) : Image STM  $30\times 30\text{ nm}^2$  (-2V, états pleins) et (c) Cliché LEED (50 eV).

sur un côté de l'échantillon [120]. On obtient ainsi de très larges domaines où toutes les rangées de dimères sont orientées dans la même direction.

### 2.1.3 Propriétés électroniques de la surface Si(100) reconstruite $2\times 1$

La structure électronique de la surface d'un cristal diffère de celle du matériau massif. La reconstruction de surface Si(100)- $2\times 1$  mène à l'apparition de dimères et de liaisons pendantes et donc, à des états électroniques spécifiques à la première couche d'atomes. Himpsel et Eastman [59], par des expériences de photoémission, ont démontré le caractère semi-conducteur de ces états. Pour en rendre compte dans un modèle théorique, Chadi [31] a émis l'hypothèse, aujourd'hui largement acceptée, de dimères asymétriques : configuration correspondant à une minimisation de l'énergie de surface. Un dimère symétrique où les deux atomes de silicium possèderaient chacun une liaison pendante ne contenant qu'un seul électron, équivaldrait à une bande de valence partiellement occupée : une telle structure conférerait un caractère métallique à la surface. Chadi a décrit la liaison entre les atomes du dimère comme partiellement ionique. Cette dissymétrie dans la répartition de la densité de charges, s'accompagne d'un gauchissement du dimère (Cf. figure 2.7a). Le transfert de charge se fait de l'atome en position basse vers l'atome en position haute. Les états électroniques occupés sont donc localisés sur l'atome en position haute et les états vides localisés sur l'atome en position basse. L'énergie associée à ce transfert est de l'ordre de 0,1 eV mais l'énergie associée au passage

d'une configuration à l'autre est de l'ordre de 0,01 eV [126]. A température ambiante, le basculement du dimère, appelé mouvement de flip-flop est donc possible. La fréquence de ce mouvement de flip-flop est telle que les images STM correspondent à une moyenne temporelle entre les deux configurations et ne permettent pas de distinguer un atome haut d'un atome bas. On notera qu'à proximité des défauts, les dimères peuvent être bloqués dans une des deux configurations et, dans ce cas, les atomes hauts et bas sont distinguables (Cf. figure 2.7b).

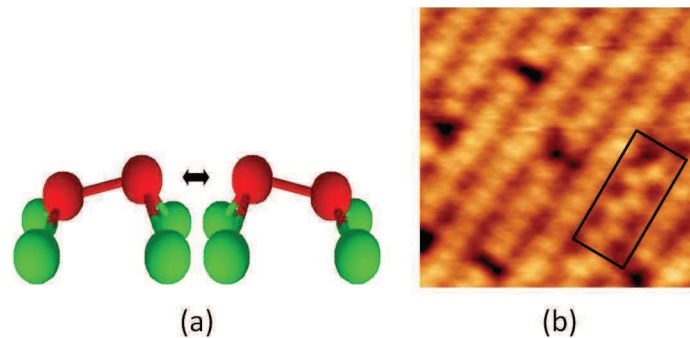


FIGURE 2.7 – (a) : Schéma des deux conformations du dimère de silicium et (b) Image STM des états pleins de la surface  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ . Le mouvement de flip-flop des dimères (dans l'encadré noir) est interrompu : les atomes hauts et bas peuvent être distingués.

En plus des états électroniques associés aux atomes de la première couche de surface, le voisinage de la surface subit des contraintes induites par la reconstruction. Ces contraintes affectent la structure électronique du silicium, notamment aux niveaux des transitions directes, et donnent lieu à d'autres états de surface dont la signature est repérable par spectroscopie optique. On notera que du fait de sa reconstruction, la surface présente une symétrie d'ordre deux (localement pour la surface bidomaine et globalement pour la surface monodomaine). La structure électronique de la surface présente donc la même symétrie, ce qui se traduit par une anisotropie optique comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.

#### 2.1.4 Propriétés optiques de la surface vicinale $4^\circ \text{Si}(100)\text{-}2\times 1$

Tel qu'expliqué précédemment, la structure électronique dans la région de la surface  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$  diffère de celle du silicium massif. Ceci implique que les photons y engendrent des transitions électroniques distinctes de celles du matériau massif, et donc une absorption optique spécifique à la surface.



Utilisée comme substrat modèle lors de ma thèse, la surface vicinale  $4^\circ$  Si(100)-2x1 monodomaine possède une anisotropie de surface qui induit une anisotropie optique de la surface entre les directions parallèles et orthogonales aux lignes de dimères. Cette anisotropie optique peut de ce fait être étudiée par la technique de RAS. La surface de silicium Si(100) est étudiée par cette technique depuis une vingtaine d'années de manière expérimentale et théorique mais l'origine de toutes les structures présentes dans les spectres n'est pas encore bien comprise.

Néanmoins, Witkowski et al. [132] ont pu montrer que la RAS est une technique puissante et originale pour caractériser les propriétés optiques des surfaces de Si(100)-2x1, et plus particulièrement pour contrôler la qualité de ces surfaces (possibilité de quantifier la quantité du domaine majoritaire 2x1 vis-à-vis du domaine minoritaire 1x2). Ainsi, avant chaque dépôt de molécules, l'analyse RAS de la surface a permis de vérifier la qualité des substrats, hydrogénés ou non.

De plus, Witkowski et al. ont démontré l'intérêt d'utiliser les spectres RAS comme signatures spécifiques lors de l'adsorption de molécules diverses sur les surfaces de silicium [132].

Deux types de surfaces ont été étudiés : la surface Si(100)-2x1 vicinale propre et la même surface passivée par l'hydrogène. La figure 2.8 présente les spectres de réflectivité anisotrope de ces deux surfaces.

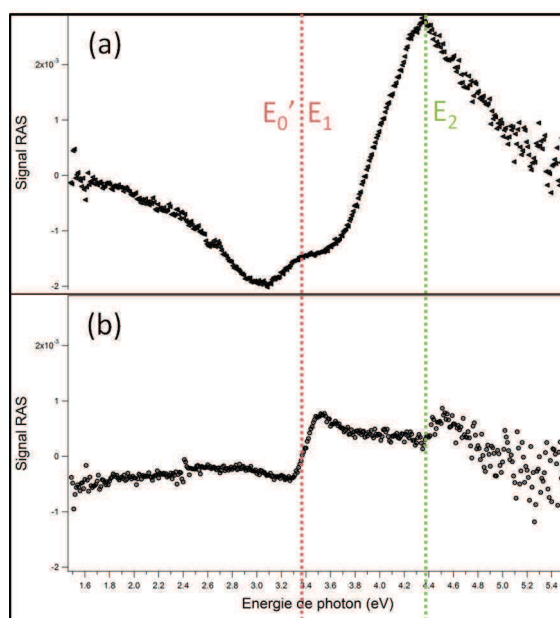


FIGURE 2.8 – (a) : Spectre RAS d'une surface vicinale  $4^\circ$  propre et (b) : Spectre RAS d'une surface vicinale  $4^\circ$  hydrogénée.

## Surface propre

Sur la figure 2.8a, on observe principalement deux structures autour de 3,4 eV et 4,4 eV. Bien que la RAS permette de sonder les surfaces anisotropes en annihilant la contribution provenant du volume isotrope, les états électroniques de volume sont perturbés au voisinage de la surface et deviennent à leur tour anisotropes ce qui conduit à l'observation de ces transitions.

L'origine de ces différentes structures a en effet pu être élucidée grâce à des calculs *ab initio* de type DFT-LDA [112]. La structure positive à 4,4 eV correspond aux transitions optiques provenant d'états électroniques de volume modifiés par la surface, qui ont lieu au point critique  $E_2$  de la zone de Brillouin (Cf. figure 2.2). De même, la structure positive à 3,4 eV correspond aux transitions de volume modifiées par la surface aux points critiques  $E'_0$  et  $E_1$  [61, 112]. Cette dernière structure apparaît comme un épaulement dans le spectre de la surface propre vicinale tandis qu'elle apparaît comme une structure distincte sur le spectre de la surface nominale monodomaine [132]. Cette structure à 3,4 eV semble alors très sensible aux contraintes de surface provoquées par la présence de dimères et/ou de marches comme il a été montré par Hingerl et al. [61]. D'autre part, les calculs *ab initio* réalisés par Schmidt et al. indiquent qu'il n'y a pas de transitions provenant d'états du volume pour des énergies inférieures à 3,2 eV et qu'une structure négative provenant de transitions de l'état de surface délocalisé le long de la rangée de dimères apparaît sur les spectres à 1,6 eV [112]. Or, on devine à peine cette structure sur le spectre de la figure 2.8a. Il est possible que la présence des marches provoque une modification de la structure de bande de cet état de surface et entraîne un élargissement de la structure correspondante. Vers 3 eV, on note également la présence d'une structure négative et assez large. L'origine de cette structure n'a pas été clairement mise en évidence mais il semble établi, par des expériences impliquant des adsorptions de molécules, qu'elle peut être liée à la présence des liaisons pendantes sur les dimères de silicium [86, 132].

Notons que l'amplitude totale atteint  $4,3 \cdot 10^{-3}$  sur le spectre présenté sur la figure 2.8a, ce qui représente une meilleure anisotropie que celles présentées dans d'autres études pour des surfaces du même type fraîchement préparées [86, 112, 117]. Cette amplitude atteste une surface de haute qualité, l'amplitude pour la surface idéale étant estimée à environ  $5,5 \cdot 10^{-3}$  [132].



## Surface hydrogénée

Le spectre RAS de la figure 2.8b a été enregistré après hydrogénation complète de la surface de silicium Si(100)-2x1 vicinale 4° selon la procédure décrite au chapitre 1. La surface étant portée à 315 °C, chaque liaison pendante se lie à un atome d'hydrogène et on obtient une surface monohydrure qui conserve la reconstruction 2x1. La structure située autour de 3,4 eV présente une allure dérivée et son amplitude reflète la qualité d'hydrogénation de la surface. En effet, il semblerait que cette structure soit liée à la saturation des liaisons pendantes présentes à la surface [77]. Une amplitude totale de  $1.10^{-3}$  est enregistrée et correspond à une surface hydrogénée à saturation, en accord avec les différents auteurs [117, 132].

L'origine de la modification de la structure autour de 4,4eV n'a pas été clairement établie et reste donc difficilement interprétable. Cependant, il a été montré qu'elle résulte d'une modulation de la fonction diélectrique du volume proche de la surface [117].

### 2.1.5 Réactivité chimique de la surface Si(100)-2x1 propre

La chimie des composés organiques à la surface des semi-conducteurs est fortement liée à la structure électronique de la surface. La surface de silicium Si(100)-2x1 est particulièrement intéressante car les rangées de dimères vont pouvoir servir de point de départ à la croissance de structures auto-organisées.

La liaison Si-Si se compose de deux types de liaisons : une liaison forte de type  $\sigma$  et une liaison plus faible de type  $\pi$ . La liaison Si-Si de type  $\pi$  peut être comparée à la double liaison C=C rencontrée dans les alcènes impliquant de possibles réactions de type cycloaddition. Par exemple, il a été montré que le benzène se greffe sur Si(100)-2x1 dans une configuration dite "butterfly" via les atomes de carbone [133] tel que présenté sur la figure 2.9a, correspondant à un produit de cycloaddition.

De plus, le caractère zwitterionique (électrophile et nucléophile) du dimère de silicium peut générer la formation de réactions de type acides/bases. Par exemple, dans le cas de la réaction de l'eau avec Si(100)-2x1, il a été montré qu'un des doublets non liant de l'oxygène intervient dans la formation d'une liaison dative avec l'atome électrophile du dimère [79]. Le transfert, non activé, d'un proton vers l'atome nucléophile du dimère conduit alors à l'espèce thermodynamiquement plus stable présentant les deux groupements Si-H et Si-OH (Cf. figure 2.9b).

On notera ainsi que des réactions analogues aux réactions de chimie organique peuvent

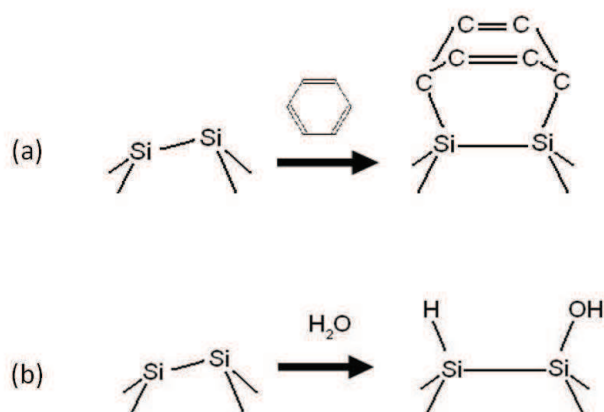


FIGURE 2.9 – (a) : Schéma du greffage du benzène sur le dimère de silicium, et (b) : Schéma de l'adsorption dissociative de l'eau sur le dimère de silicium.

être observées dans le cas de l'adsorption de molécules organiques possédant une double liaison.

## 2.2 Bisphthalocyanines de lutétium

### 2.2.1 Généralités sur les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont été découvertes accidentellement en 1907 par Braun et Tcherniac [26] et ont suscité un intérêt industriel immédiat comme colorants exceptionnellement stables. C'est en 1935 que les premières synthèses et structures moléculaires des phtalocyanines sont publiées [106].

Celles-ci font partie d'une grande famille de macromolécules cycliques, comparables aux porphyrines (figure 2.10a), et sont constituées de quatre groupements isoindoles reliés entre eux par des atomes d'azote (Cf. figure 2.10b). Contrairement aux porphyrines que l'on retrouve dans la nature (chlorophylle, hème de l'hémoglobine), les phtalocyanines sont des molécules purement artificielles dont la diversité reste néanmoins très étendue.

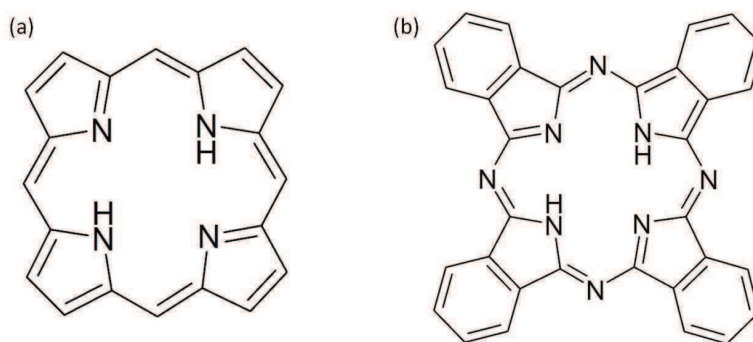


FIGURE 2.10 – Représentation de la porphyrine (a) et de la phtalocyanine d'hydrogène  $PcH_2$  (b).

La cavité centrale du macrocycle peut en effet complexer un grand nombre d'atomes, allant des métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transitions aux lanthanides et actinides (Cf. figure 2.11). Les phtalocyanines ne comportant qu'un macrocycle, ou plateau, sont dites "simples"; elles forment un système aromatique plan de 18 électrons  $\pi$ , plus délocalisé que celui des porphyrines en raison de la présence des noyaux aromatiques fixés sur les pyrroles (Cf. figure 2.11).

La première bisphthalocyanine (Cf. figure 2.11b) synthétisée est celle d'étain,  $Pc_2Sn$ , en 1936 [15]. L'étain, au degré d'oxydation IV, est pris en sandwich entre deux macrocycles  $Pc^{2-}$ . En 1965, Kirin et Moskalev [78] synthétisent la bisphthalocyanine de lutétium,  $Pc_2Lu$ , dont la nature radicalaire, longtemps controversée, est démontrée par Chang et al. en 1981 [33].

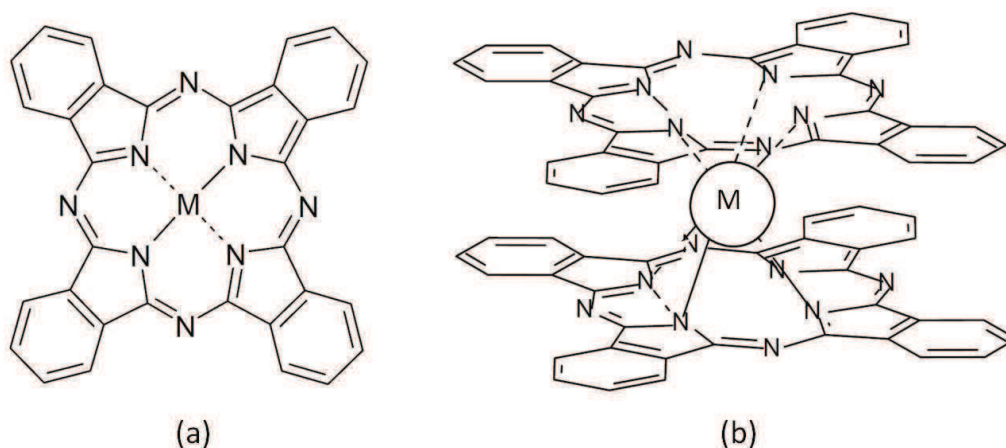


FIGURE 2.11 – Représentation de la phthalocyanine simple métallée MPc (a) et de la phthalocyanine double [28], ou bisphthalocyanine (b).

## 2.2.2 Structure

### 2.2.2.1 Molécule individuelle

Les bisphthalocyanines de lutétium sont formées par un atome de lutétium pris en sandwich entre deux macrocycles de phthalocyanines. L'ion métallique,  $\text{Lu}^{3+}$  est trop volumineux pour s'insérer dans la cavité centrale du macrocycle (0,085 nm), c'est pourquoi il se situe hors du plan, entre les deux plateaux de phthalocyanines  $\text{Pc}^{2-}$  (dianion) et  $\text{Pc}^{\bullet-}$  (anion radicalaire) tel que schématisé sur la figure 2.12. En 1985, la première étude cristallographique sur la bisphthalocyanine de lutétium, solvatée dans le dichlorométhane, est réalisée [40]. Les deux macrocycles sont décalés d'un angle d'environ  $45^\circ$  pour minimiser le recouvrement des orbitales des électrons  $\pi$ , et la structure du complexe ainsi formé est de coordination 8 (huit atomes reliant l'atome de lutétium aux azotes pyrroliques) en antiprisme à base carrée et présente une symétrie  $D_{4d}$  [40].

Une distance de 0,27 nm est observée entre les deux plateaux de phthalocyanines, ce qui est inférieur à la distance de Van der Waals (0,34 nm) expliquant la forte interaction qui existe entre eux. Ceux-ci sont déformés dans le complexe : ils sont convexes par rapport à l'ion central. Cette déformation est directement liée à la taille de l'atome qui réside hors du plan des macrocycles et résulte des liaisons entre les azotes pyrroliques et le lutétium, les orbitales  $sp^2$  des atomes d'azote étant dirigées vers l'ion central afin de former des liaisons  $\sigma$  N-Lu.

Sur la figure 2.12b, les flèches rouges indiquent les deux principaux dipôles de transition optique de la molécule dans sa symétrie idéale. Des calculs réalisés en DFT ont récemment

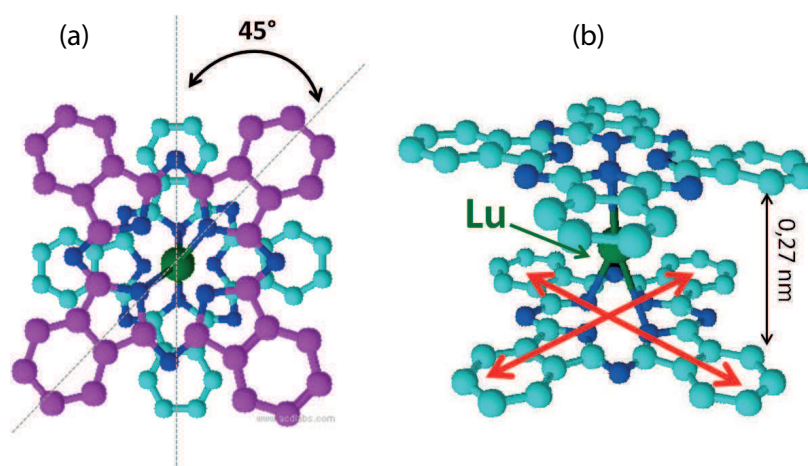


FIGURE 2.12 – La molécule de bisphthalocyanine de lutétium de symétrie  $D_{4d}$  : (a) vue du dessus et (b) vue de profil, les flèches rouges indiquant les deux principaux dipôles de transition optique.

montré un possible abaissement de symétrie conduisant à la symétrie réduite  $C_{4v}$  qui autorise des faibles distorsions des macrocycles par rapport au cas idéal [73]. D'un point de vue énergétique, notons qu'une diminution de la symétrie provoque généralement une stabilisation énergétique de la molécule et entraîne le dédoublement de niveaux d'énergie qui étaient dégénérés dans des géométries plus symétriques. L'effet Jahn Teller rend compte de ce phénomène [70] décrivant ainsi que toute molécule non linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence et aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule.

#### 2.2.2.2 Poudre de $Pc_2Lu$

Dans cette étude, j'ai utilisé des  $Pc_2Lu$  sous forme de poudre, synthétisée et purifiée par M. Bouvet et son équipe de l'ICMUB (Université de Bourgogne). Le produit de synthèse contient majoritairement la molécule  $Pc_2Lu$  ainsi qu'une légère quantité de molécules  $PcH_2$  [34] comme on le verra par la suite.



### 2.2.3 Propriétés optiques

Les bisphtalocyanines de lutétium absorbent fortement dans l'UV-visible et leurs propriétés optiques sont directement reliées à leurs propriétés électroniques.

Présentant une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles, les phtalocyanines sont définies comme des systèmes fortement conjugués. Les électrons  $\pi$  jouent un rôle important car facilement ionisables (éjection ou capture d'électrons). Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être excités à partir des plus hauts niveaux électroniques ( $\pi$ ) occupés de la molécule HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers les plus bas niveaux électroniques ( $\pi^*$ ) inoccupés LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Différentes études théoriques ont été réalisées afin d'identifier les transitions électroniques responsables des diverses bandes d'absorption observées dans les bisphtalocyanines de lutétium. Les premiers calculs de niveaux énergétiques des molécules de  $Pc_2Lu$  ont été effectués en considérant les deux plateaux [ $Pc^{2-}$  ;  $Pc^{\circ-}$ ] sans prendre en compte l'influence de l'atome central [96]. Or, il a été montré que selon la nature de l'atome central, la distance entre les macrocycles est modifiée et donc que les interactions intramoléculaires impliquées dans la formation des orbitales moléculaires, plus ou moins fortes, sont également modifiées. Les spectres d'absorption en résultant sont alors légèrement différents [92]. Toutefois, les différents auteurs s'accordent sur le fait que toutes les bandes d'absorption résultent de transitions entre les orbitales de type  $\pi$ .

Ainsi, les différentes transitions expérimentalement observées seront comparées aux transitions théoriques calculées par Orti et al. (Valence Effective Hamiltonian calculations) ainsi que celles calculées par Ishikawa et al. (Localized Orbital configuration interaction) [68, 96].

La figure 2.13 représente le spectre d'absorption de la bisphtalocyanine de lutétium en solution dans le dichlorométhane [73] associé à ses différentes transitions électroniques moléculaires. Les principales bandes caractéristiques des  $Pc_2Lu$  seront régulièrement observées sur les différents spectres optiques expérimentaux présentés dans la suite de ce manuscrit.

#### *Bande Q*

Le spectre optique est caractérisé par une bande fine et intense, la bande Q, centrée à 1,88 eV (658nm) en phase solvatée, correspondant à la première transition  $\pi - \pi^*$  du macrocycle. Dans un grand nombre de phtalocyanines, c'est la présence de cette bande qui donne leur couleur pure et profonde aux pigments. La bande Q est fortement localisée sur le plateau Pc et dans de nombreux cas elle a été observée comme très sensible à l'environnement de la molécule, et plus encore à l'état solide lors d'un changement dans le nombre et la

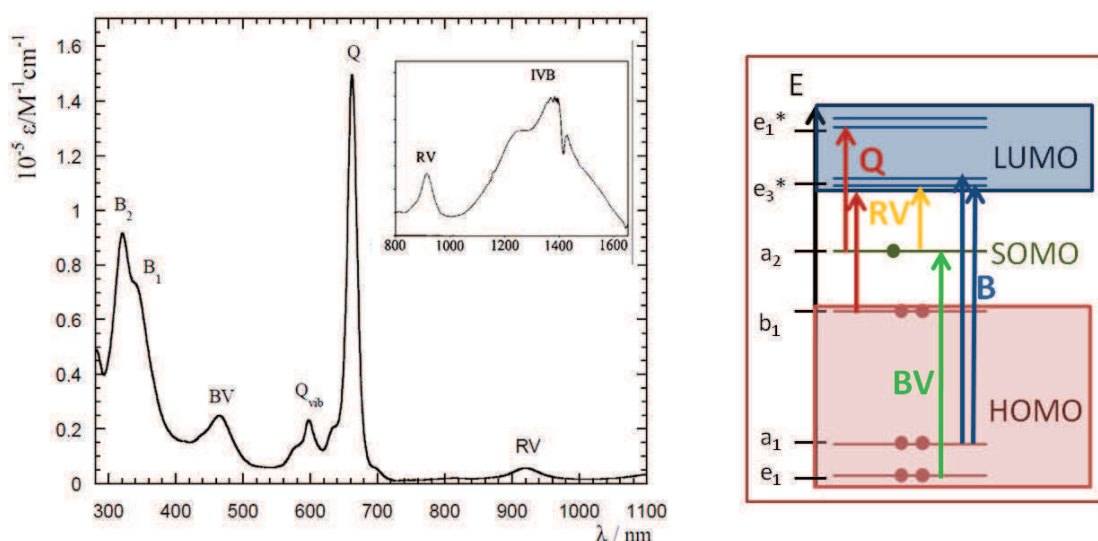


FIGURE 2.13 – Spectre UV-visible de  $Pc_2Lu$  en solution dans le dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) [73] et diagramme orbitalaire associé aux principales transitions électroniques observées.

géométrie des molécules voisines [62]. Quatre transitions électroniques sont responsables de la bande Q et sont décrites comme dégénérées deux par deux à 1,71 eV et 2,02 eV [96], et expérimentalement, une seule bande est observée à 1,88 eV [73, 87] (cette énergie correspondant presque exactement au centre de gravité des transitions calculées par Orti et al.[96]). Ishikawa [68] et VanCott [130] ont par ailleurs montré que cette absorption correspond à deux transitions électroniques quasiment iso énergétiques : une transition du niveau  $b_1$  occupé vers l'orbitale vacante de plus faible énergie (LUMO)  $e_3^*$  et une transition de l'orbitale semi-occupée (appelée SOMO)  $a_2$  vers l'orbitale vacante  $e_1^*$  (Cf. le diagramme énergétique de la figure 2.13).

Les bandes de plus faibles intensités entre 1,94 et 2,25 eV (640 et 550 nm) sont attribuées à des composantes vibrationnelles  $Q_{vib}$  de la bande Q en phase solvatée [68, 130] ou différemment expliquées comme étant une formation d'excitons (ou 'Davydov Splitting') en phase condensée [38].

### Bande B

La bande B, aussi appelée bande de Soret par analogie avec les porphyrines, est généralement plus large et on l'observe aux alentours de 3,9 eV (320 nm). Expérimentalement située à 3,92 eV par Markovitsi et al. [87], et prédite par Orti comme un ensemble de transitions commençant autour de 3,9 eV [96], cette bande résulte d'un ensemble de transitions dont les



deux plus intenses sont associées aux transitions de l'orbitale occupée  $a_1$  vers la LUMO ( $e_3^*$ ).

#### *Bande BV et RV*

La bande BV (pour 'blue vibronic'), parfois appelée bande X [104], est positionnée autour de 2,75 eV (450 nm) sur le spectre présenté figure 2.13 [73] et obtenue expérimentalement par VanCott et al. à 2,79 eV (445 nm) [130]. Cette bande est attribuée à une série de transitions électroniques entre 2,7 et 2,98 eV [96], associées aux transitions de niveaux HOMO profonds vers le niveau SOMO  $a_2$  qui est à moitié occupé. Sa principale composante, à 2,8 eV est la transition du niveau  $e_1$  vers le niveau SOMO  $a_2$  [96].

La bande RV (pour 'red vibronic') se situe sur le spectre à 1,35 eV (920 nm) et traduit la transition du niveau SOMO  $a_2$  vers le niveau LUMO  $e_3^*$ .

Caractéristiques des bisphtalocyanines de lutétium, les bandes BV et RV sont associées à des transitions impliquant le niveau SOMO. La présence des bandes sur les spectres optiques informent sur le caractère neutre de la molécule  $Pc^{2-}Lu^{3+}Pc^-$  [38] et donc, lors d'une éventuelle réduction ou oxydation de la molécule, le spectre d'absorption présenterait une altération de ces pics [87].

### **2.2.4 Caractérisation des $Pc_2Lu$ sous forme de poudre**

La poudre de  $Pc_2Lu$  utilisée dans le cadre de nos expériences a pu être caractérisée par deux techniques élémentaires de spectroscopies : la spectroscopie UV-visible en transmission et la spectroscopie infrarouge, dont une comparaison systématique a pu être faite en parallèle sur une poudre commerciale de phtalocyanine hydrogénée  $PcH_2$  (Aldrich, 98%).

#### **2.2.4.1 Spectres UV-visibles**

Pour réaliser les spectres UV-visibles des deux poudres de phtalocyanines ( $Pc_2Lu$  et  $PcH_2$ ) présentés figure 2.14, deux échantillons ont été préparés par un étalage grossier des deux poudres respectives sur la surface d'une lame de verre. Tel que le montre la figure 2.14, le verre (trait rouge) n'absorbe pas dans l'UV-visible, ou très peu, jusqu'à 3 eV et ce sont les mesures en transmission des échantillons qui sont reportées sur cette figure.

Pour les deux échantillons, on observe distinctement la bande Q, plus large pour les molécules de  $PcH_2$  que pour les  $Pc_2Lu$ , vers 1,8 eV.



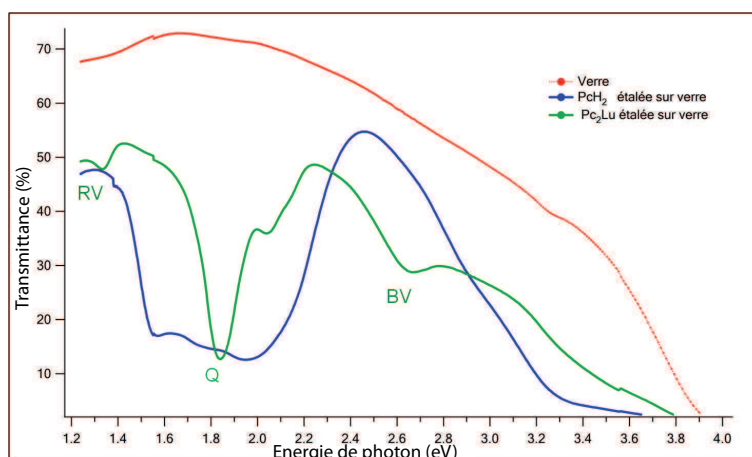


FIGURE 2.14 – Spectres UV-visibles en transmission de  $PcH_2$  (trait bleu),  $Pc_2Lu$  (trait vert) et la surface de verre seule (trait rouge).

Le spectre de la poudre de  $PcH_2$  est en parfait accord avec les résultats obtenus sur le même système (poudre de  $PcH_2$  étalée sur une surface de verre) par Alfredsson et al. [4]. La structure de la bande Q de la poudre de  $PcH_2$  est très large et laisse envisager la présence d'un grand nombre de transitions optiques. On peut néanmoins caractériser deux transitions optiques résultantes centrées à 1,55 eV et 2 eV. Cependant, les positions de ces deux structures ne correspondent pas aux transitions prédites théoriquement à 1,81 eV et 1,98 eV [96]. Il semblerait que des transitions supplémentaires soient mesurées dans notre poudre et la première hypothèse est qu'elles proviennent d'interactions moléculaires entre molécules. La réponse optique du dimère  $Pc_2H_2$  s'est avérée correspondre à cette hypothèse, celui-ci étant obtenu par l'assemblage de deux macrocyces  $PcH_2$  planaires, de symétrie  $D_{2h}$ . Orti et al. [96] calculent pour ce dimère une série de transitions plus ou moins intenses entre 1,5 eV et 2 eV, ce qui correspond parfaitement à ce que l'on observe et nous validons l'hypothèse d'une poudre de  $PcH_2$  constituée d'un mixte de molécules  $PcH_2$  et  $Pc_2H_2$ .

La bande Q de la poudre de  $Pc_2Lu$  est plus fine et ses deux principales structures sont centrées à 1,84 eV et 2,04 eV. Le spectre de la molécule solvatée présenté dans le paragraphe 2.2.3 montre une bande Q de transition principale centrée à 1,88 eV. La bande Q est donc décalée vers les plus faibles énergies ce qui est en accord avec le travail de Dodsworth et al. qui ont constaté le même décalage lors du passage de la molécule de  $PcH_2$  de la solution à l'état solide [44]. Ce décalage en énergie peut être attribué à la génération d'une nouvelle structure de bande à l'état solide du fait d'interactions intermoléculaires. En outre, on observe

les bandes RV et BV décrites dans le paragraphe 2.2.3 et centrées ici à 1,33 eV et 2,67 eV respectivement en accord avec les résultats théoriques [96] et expérimentaux [73].

La présence et la position des bandes Q, RV et BV confirment la présence largement majoritaire des molécules de  $Pc_2Lu$  neutres dans la poudre d'étude mais ne nous donne pas de preuve quant à la présence des résidus de  $PcH_2$ .

#### 2.2.4.2 Spectres infrarouges

Les expériences de spectroscopie infrarouge ont été effectuées afin de vérifier la pureté de la poudre de  $Pc_2Lu$ , et plus particulièrement pour détecter et quantifier la présence de  $PcH_2$  qui présente une bande caractéristique à  $1006\text{ cm}^{-1}$  (Cf. encadré rouge figure 2.15). Deux pastilles de KBr ont été réalisées, l'une contenant la poudre  $Pc_2Lu$  utilisée pour les expériences, et l'autre, la poudre de  $PcH_2$  commerciale. Leur spectre infrarouge est présenté sur la figure 2.15.

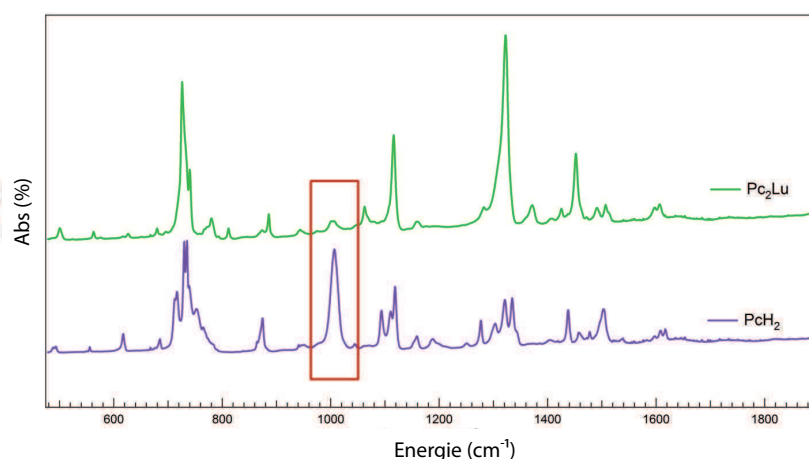


FIGURE 2.15 – Spectres infrarouges de  $Pc_2Lu$  (trait vert) et  $PcH_2$  (trait violet). Bande caractéristique des molécules de  $PcH_2$  à  $1006\text{ cm}^{-1}$  dans l'encadré rouge.

Les bisphthalocyanines possèdent 113 atomes et malgré le large nombre de modes actifs attendus en infrarouge, le spectre infrarouge des  $Pc_2Lu$  présenté sur la figure 2.15 est composé de quatre bandes principales fondamentales. On distingue les vibrations de déformation hors du plan à  $728\text{ cm}^{-1}$  et dans le plan à  $1115\text{ cm}^{-1}$  du groupe C-H que l'on retrouve dans le spectre de  $PcH_2$  ainsi que dans les spectres de nombreuses autres phthalocyanines [6, 34]. On distingue également deux vibrations d'étirement du groupement isoindole à  $1322\text{ cm}^{-1}$  et  $1452\text{ cm}^{-1}$ , spécifiques de la molécule de  $Pc_2Lu$ . La faible absorption à  $811\text{ cm}^{-1}$ , absente du

spectre de  $PcH_2$ , est attribuée à une possible vibration métal-ligand [34]. Les trois principales bandes spécifiquement attribuées aux molécules de  $Pc_2Lu$  sont :  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $1322\text{ cm}^{-1}$  et  $811\text{ cm}^{-1}$ . La molécule de  $PcH_2$  possède une raie d'absorption très spécifique à  $1006\text{ cm}^{-1}$  et on la retrouve bien sur le spectre figure 2.15. Cette bande, très intense pour la molécule de  $PcH_2$  et très faible dans la poudre de  $Pc_2Lu$ , nous indique une proportion relativement faible de cette espèce dans la poudre étudiée. Toutefois, Clarisse et al. [34] ont pu calculer la présence de 2% de  $PcH_2$  dans le produit de synthèse de  $Pc_2Lu$ , et, par analogie et grâce aux intensités relatives de ces bandes dans les deux espèces, nous déduisons un taux de 6% de  $PcH_2$  dans notre poudre de  $Pc_2Lu$ .

### 2.2.4.3 Spectre XPS

Grâce à des mesures de photoémission XPS, nous avons voulu vérifier que la poudre est principalement constituée de  $Pc_2Lu$  avec une proportion négligeable de  $PcH_2$  grâce à l'analyse spécifique du spectre XPS de coeur  $N_{1s}$ . Cette technique permet l'identification des différents types d'atomes présents dans les molécules à la surface d'un échantillon, différenciables par leur environnement chimique. Les mesures présentées dans cette partie ont été menées par Ieva Bidermane et Nadine Witkowski en collaboration avec le groupe 'Surface and Interface Science group' de l'université d'Uppsala en Suède. Sur le spectromètre ESCA 300 utilisé, le flux de photons X est obtenu en bombardant une anode métallique (aluminium de radiation  $h\nu=1486,7\text{ eV}$ ) à l'aide d'un faisceau d'électrons (issu d'un canon à filament de tungstène).

Un échantillon a été préparé par étalage à la spatule de la poudre de  $Pc_2Lu$  sur une surface conductrice de verre (+ couche d'oxyde de titane FTO). L'intensité mesurée, proportionnelle au nombre d'électrons éjectés par effet photoélectrique, est donnée en fonction de l'énergie de liaison.

L'enregistrement du spectre général de photoémission est présenté sur la figure 2.16. A chaque raie correspond une énergie de liaison qui, grâce à des tables, permet de connaître l'orbitale associée à cette énergie. On distingue ainsi les différents niveaux électroniques de coeur de l'atome de lutétium ( $Lu_{4p}$ ,  $Lu_{4d}$ ,  $Lu_{5p}$  et  $Lu_{4f}$ ). On observe aussi les pics intenses  $N_{1s}$  de l'azote et  $C_{1s}$  du carbone présents en plus grand nombre dans la molécule de  $Pc_2Lu$ .

Le spectre de photoémission de coeur  $N_{1s}$  de l'échantillon est présenté figure 2.17a. Le fond continu des spectres a été soustrait linéairement selon la méthode de Shirley. Les pics ainsi enregistrés ont été simulés avec des fonctions de forme Gaussienne et leur somme si-

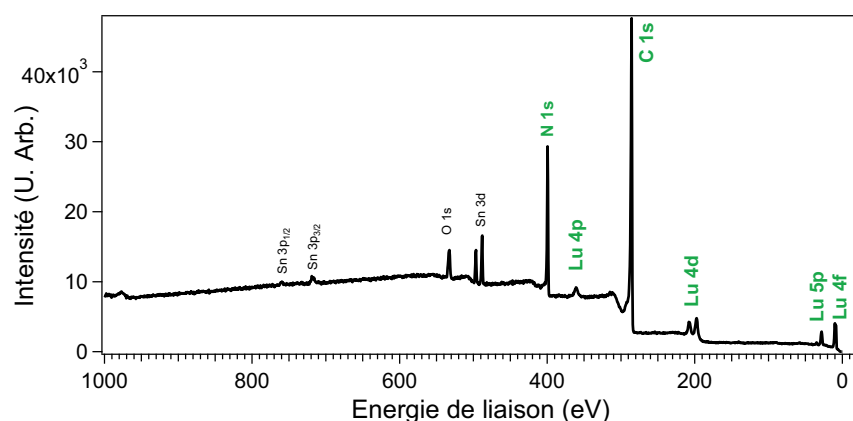


FIGURE 2.16 – Spectre général de photoémission de molécules de  $Pc_2Lu$  étalées sur une surface de verre.

mule parfaitement nos données expérimentales.

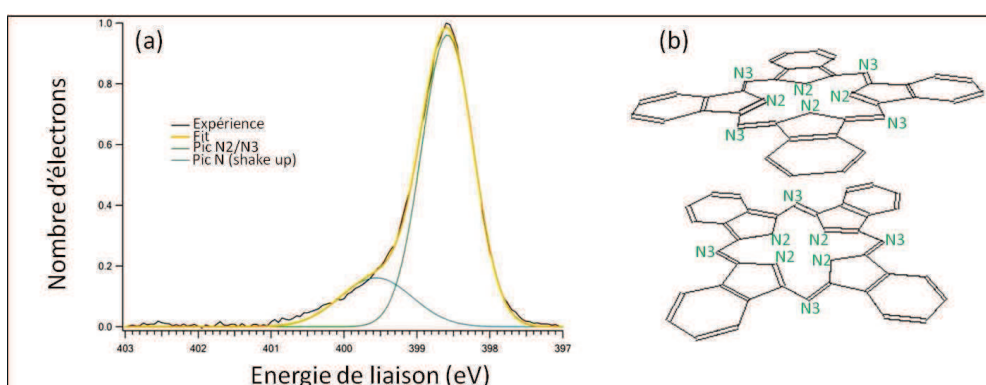


FIGURE 2.17 – (a) : Spectre de photoémission XPS  $N_{1s}$  de la poudre de  $Pc_2Lu$  étalée sur un substrat de verre et (b) : la molécule de  $Pc_2Lu$  et ses deux azotes non équivalents notés N2 (azote du groupe pyrrole) et N3 (azote reliant les groupes isoindoles).

Le spectre  $N_{1s}$  observé est formé par un pic principal centré à 398,4 eV, qui correspond aux deux azotes non équivalents du macrocycle, notés N2 et N3 sur la figure 2.17b. Le pic noté N2 est associé à l'atome d'azote intégré au groupe pyrrole, et le pic noté N3 à l'azote qui relie les groupes isoindoles de la molécule. Bien que d'environnements chimiques différents, ces deux types d'azote ne sont pas discernables. Le léger épaulement à plus haute énergie de liaison peut être attribué à un satellite dit de "shake-up" (correspondant à la contribution de certains photoélectrons qui perdent quelques eV d'énergie en interagissant avec les électrons de valence sur leur passage) [27]. Ces résultats sont en accord avec l'étude menée par Bufler et al. sur des films moléculaires de  $Pc_2Lu$  élaborés sur des surfaces de graphite HOPG [27].

On n'observe pas de contribution liée à la présence d'une quelconque autre espèce et nous retenons particulièrement l'absence de  $PcH_2$ . La poudre est très majoritairement constituée de  $Pc_2Lu$  tel que nous l'avons suggéré par les mesures de spectroscopies UV-visible et infrarouge présentées dans le paragraphe 2.2.4.

### 2.2.5 Film élaboré par évaporation de la poudre de $Pc_2Lu$ à une température de sublimation de 270 °C : présence de $PcH_2$

Des films ont été élaborés par évaporation sous vide à 270 °C de la poudre de  $Pc_2Lu$  sur des surfaces de silicium hydrogénées Si(100)-2x1 vicinale 4°. Nous les avons analysés, après dépôt, par des spectroscopies UV-visible (SRDS) et électronique (photoémission XPS). L'épaisseur de l'échantillon présenté dans ce paragraphe a été évaluée à 10 nm grâce à la balance à quartz.

#### 2.2.5.1 Spectre UV-visible de réflectivité : SRDS

La figure 2.18 présente le spectre SRDS obtenu en fin de dépôt et focalisé sur la bande Q.

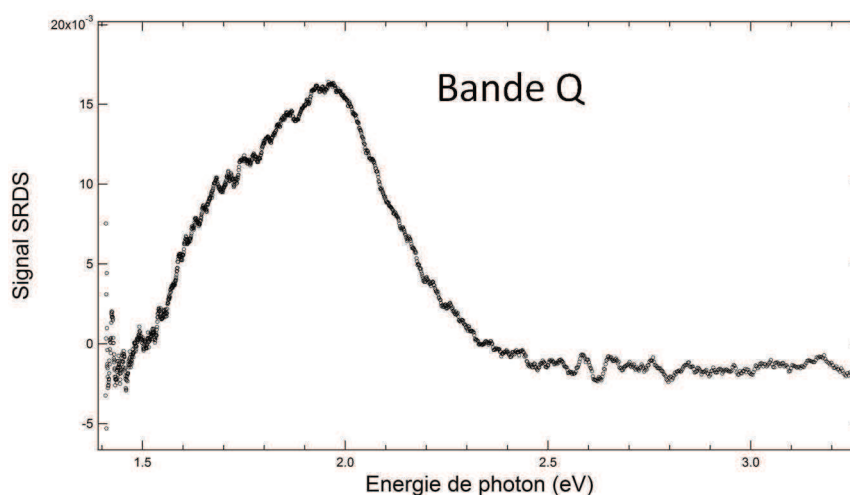


FIGURE 2.18 – Spectre SRDS d'un film préparé par évaporation à 270 °C de la poudre de  $Pc_2Lu$  sur la surface de silicium hydrogénée.

On distingue une large structure entre 1,5 eV et 2,4 eV, caractéristique des transitions optiques de la bande Q des phtalocyanines.

Cependant, la position de ces transitions n'est pas tout à fait en accord avec les valeurs de transitions réellement attendues pour la molécule de  $Pc_2Lu$  et on remarque des ressemblances

avec le spectre UV-visible mesuré sur la poudre de  $PcH_2$  étudié dans le paragraphe 2.2.4. Les deux transitions optiques intenses de la bande Q pour les molécules de  $PcH_2$  sont en effet calculées à 1,81 eV et 1,98 eV par Orti et al. [96] ce qui correspond à ce que l'on observe, puisque nous mesurons ici ces transitions autour de 1,8 eV et 2 eV. La bande est très élargie et nous considérons une possible dimérisation des molécules sous la forme  $Pc_2H_2$  qui présentent un ensemble de 4 transitions situées entre 1,7 eV et 2,1 eV ainsi que de faibles transitions entre 1,5 eV et 1,7 eV d'après les calculs d'Orti et al. [96].

On n'observe aucune trace de la bande BV généralement observée autour de 2,7 eV ce qui laisse penser que la molécule de  $Pc_2Lu$  n'est pas, ou très peu, présente dans le film formé.

La réponse optique mesurée est compatible avec les transitions optiques attendues pour un film mixte de  $PcH_2$  et  $Pc_2H_2$  et l'absence de  $Pc_2Lu$  reste fortement soupçonnée à ce stade. Pour confirmer cette hypothèse, des mesures de photoémission ont été effectuées sur le même échantillon.

Notons que le film présenté ici semble présenter une structure en phase  $\alpha$  (Cf. paragraphe 2.2.6.1) compte tenu des intensités relatives mesurées pour ces deux transitions [84].

### 2.2.5.2 Spectre XPS

L'échantillon préparé et analysé par spectroscopie UV-visible dans notre laboratoire a ensuite été étudié en photoémission XPS par Ieva Bidermane et Nadine Witkowski en Suède (collaboration avec l'université d'Uppsala). L'appareillage utilisé est identique à celui brièvement décrit au paragraphe 2.2.4.3.

Le spectre général de photoémission enregistré est présenté sur la figure 2.19.

On observe les niveaux de coeur  $Si_{1s}$  et  $Si_{2p}$  du silicium qui sont relatifs au substrat. On distingue aussi les niveaux électroniques de coeur  $N_{1s}$  et  $C_{1s}$  des atomes d'azote et de carbone présents dans les molécules de phtalocyanines. Ces structures avaient également été observées pour la poudre de  $Pc_2Lu$  étalée sur le substrat de verre au paragraphe 2.2.4.3, cependant, on ne retrouve pas les niveaux électroniques de l'atome de lutétium qui avaient été observés (Cf. figure 2.16). On en déduit que la molécule de  $Pc_2Lu$  n'est pas présente dans le film formé, ou trop faiblement, rendant les structures indétectables en XPS.

Le spectre XPS  $N_{1s}$  de la figure 2.20 d'un film de  $Pc_2Lu$  évaporé à 270 °C présente une allure différente de celui des molécules étalées (figure 2.16). Sur le film évaporé (figure 2.20a) on observe deux pics principaux d'énergie de liaison 399,0 eV et 400,4 eV qui correspondent à trois atomes d'azote non équivalents dans la molécule. Le pic principal situé à 399 eV est

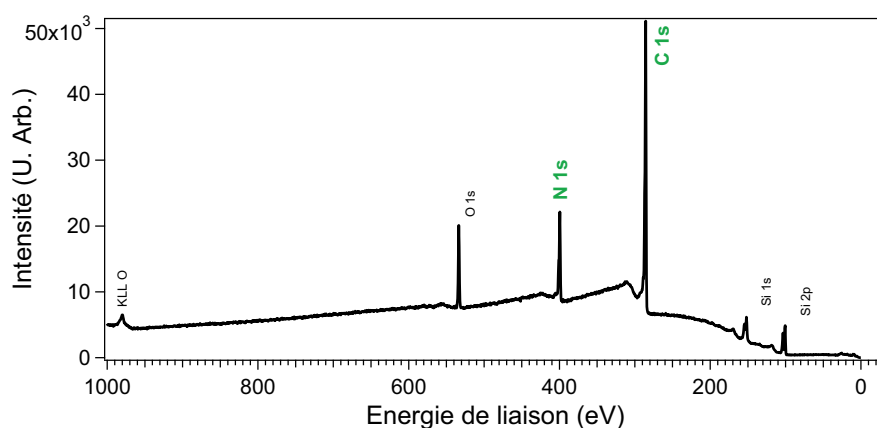


FIGURE 2.19 – Spectre général de photoémission d'un film mince de  $Pc_2Lu$  élaboré sur une surface de silicium hydrogénée par évaporation à 270 °C de la poudre contenant les molécules.

attribué aux deux azotes, notés N2 et N3 sur les schémas de la figure 2.20b, correspondant respectivement aux azotes pyrroliques et aux azotes reliant les groupes isoindoles. Le pic centré à 400,4 eV est attribué à deux azotes pyrroliques qui se lient aux deux atomes d'hydrogène centraux, notés N1 sur la figure 2.20b. Les intensités et le décalage chimique entre les deux pics principaux sont tout à fait en accord avec les spectres XPS  $N_{1s}$  déjà obtenus pour des molécules de  $PcH_2$  déposées sur des surfaces conductrices de verre [4, 5].

*Nous en déduisons donc à ce stade que le film formé par évaporation de la poudre à 270 °C est majoritairement constitué de  $PcH_2$ .*

### 2.2.5.3 Température de sublimation des $Pc_2Lu$

La présence de  $PcH_2$  dans la poudre de  $Pc_2Lu$  a été vérifiée et estimée à 6%. Néanmoins, nous avons observé que pour une température d'évaporation de 270 °C, les films moléculaires préparés sont constitués d'une majorité de molécules de  $PcH_2$ . Nous en déduisons qu'à cette température, seules les molécules de  $PcH_2$  sont évaporées, voire son dimère  $Pc_2H_2$ .

La température de sublimation joue un rôle important, la molécule  $PcH_2$  se sublimant à des températures plus faibles que  $Pc_2Lu$ . Nous avons donc pris garde à ce que la température de sublimation de la poudre de  $Pc_2Lu$  soit comprise entre 300 et 400 °C pour toutes les expériences réalisées et présentées dans cette thèse. Notons aussi l'importance d'un dégazage du creuset avant chaque expérience à des températures avoisinant les 280 °C pour éliminer les molécules de  $PcH_2$ .



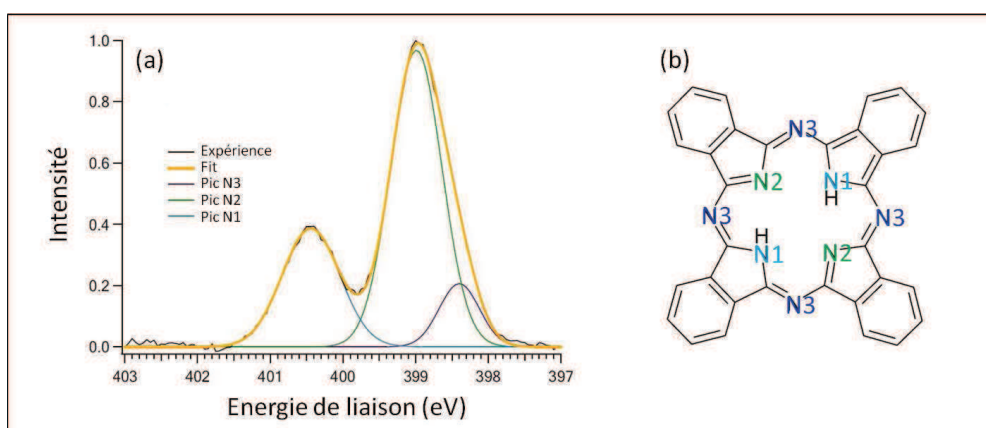


FIGURE 2.20 – (a) : Spectre de photoémission XPS  $N_{1s}$  du film mince élaboré par évaporation à 270 °C de la poudre de  $Pc_2Lu$  sur une surface de silicium  $Si(100)$ -2x1 vicinale 4° hydrogénée et (b) : la molécule de  $PcH_2$  et ses trois azotes non équivalents notés N1 (azote lié à l'hydrogène H), N2 (azote du groupe pyrrole) et N3 (azote reliant les groupes isoindoles).

## 2.2.6 Films minces de $Pc_2Lu$

### 2.2.6.1 Cristallites moléculaires de $Pc_2Lu$

Au sein des films moléculaires, les molécules de  $Pc_2Lu$  s'assemblent pour former des cristaux moléculaires où elles se lient par interaction de Van der Waals. Suivant l'arrangement, ou phase qu'elles adoptent, les molécules interagissent plus ou moins entre elles. Dépendant de leurs conditions de préparation, les bisphthalocyanines de lanthanides ont été observées sous trois formes cristallines :  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  respectivement de structure tétragonale, monoclinique et orthorombique [99]. Il faut ajouter à ces trois formes la structure solvatée de la molécule ( $Pc_2Lu - CH_2Cl_2$ ) [40]. Les interactions des différentes formes sont fortement anisotropiques avec un caractère unidimensionnel dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et solvatée, et bidimensionnel dans la phase  $\gamma$ .

L'assemblage moléculaire des phases  $\alpha$  et  $\beta$  schématisées sur la figure 2.21, est caractérisé par la formation de colonnes au sein desquelles les molécules sont ordonnées et inclinées d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe b des colonnes. Cette inclinaison est inversée d'une colonne à l'autre et génère ainsi la formation d'une structure dite de "herringbone", ou motifs à chevrons. Les interactions intermoléculaires (de type Van der Waals) impliquent un espacement de 0,34 nm entre les molécules d'une colonne.

L'angle d'inclinaison  $\theta$ , défini entre la normale aux macrocycles et l'axe de la colonne b, est plus petit dans la phase  $\alpha$  que dans la phase  $\beta$ . Lucia et al. ont montré que la transition



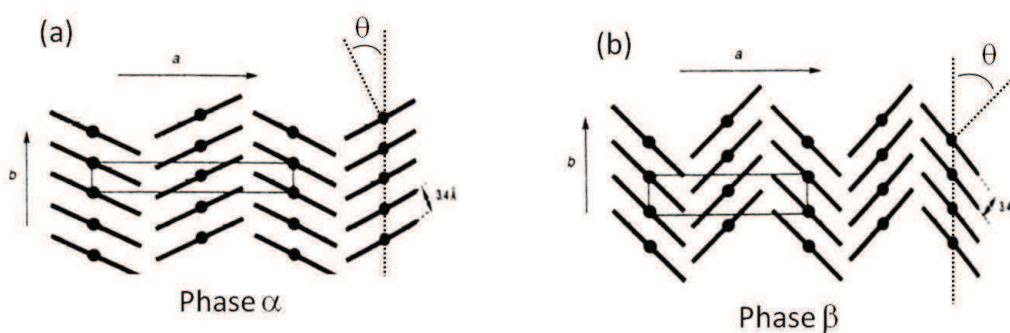


FIGURE 2.21 – Schéma de la phase  $\alpha$  (a) et de la phase  $\beta$  (b) des molécules de phtalocyanines (image tirée du "Porphyrine Handbook, volume 17, page 40 figure 1).

de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  de phtalocyanines simples peut être obtenue par simple chauffage des films cristallins à plus de 300 °C [84]. Les spectres UV-visibles étudiés lors de cette étude ont montré que les deux phases sont distinguables par l'analyse de la bande Q : en effet, les deux bandes discernables de la bande Q présentent des intensités relatives différentes tel que le montre la figure 2.22.

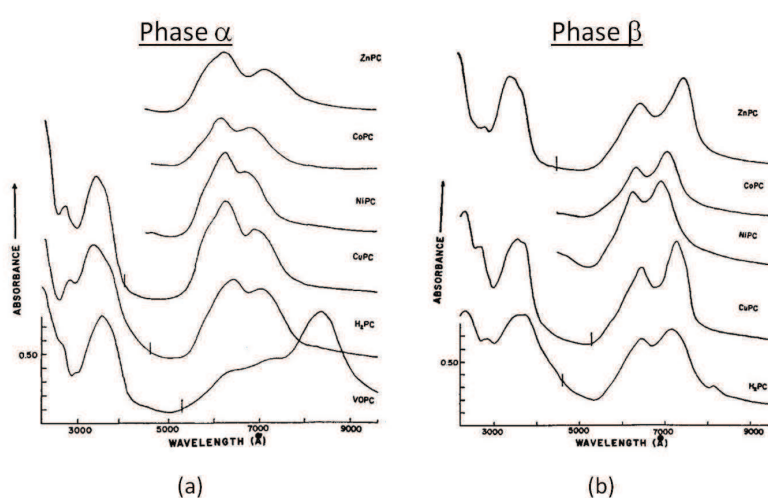


FIGURE 2.22 – (a) : Spectres d'absorption de films de différentes phtalocyanines évaporées sous vide : phase  $\alpha$  (température du substrat = 150 °C pendant le dépôt) et (b) : Spectres d'absorption de ces mêmes films après chauffage à 300 °C pendant plusieurs heures : phase  $\beta$  [84].

Notons que les spectres de la figure 2.22 sont présentés en fonction de la longueur d'onde mais nous préférons raisonner en terme d'énergie pour tous les résultats présentés dans cette thèse. Ainsi, dans la phase  $\alpha$  (figure 2.22a), la structure de plus faible énergie présente une

intensité plus faible que l'autre et apparaît comme un épaulement tandis que dans la phase  $\beta$ , la tendance inverse est observée (figure 2.22b) [84].

La structure de la phase  $\gamma$ , schématisée sur la figure 2.23, peut être décrite par la formation de couches parallèles au sein desquelles les molécules sont parallèles entre elles. Cependant, d'une couche à l'autre les plans sont presque orthogonaux et il n'est pas possible de définir de colonnes à l'intérieur de ces couches [99].

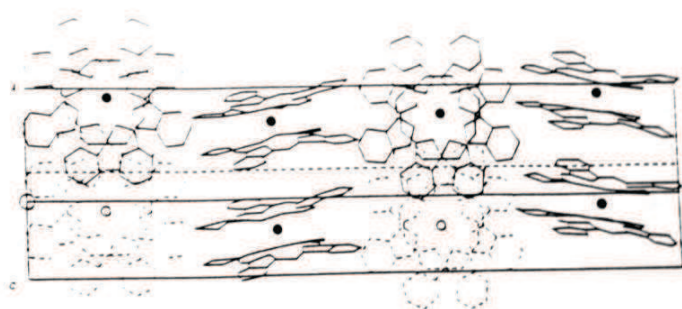


FIGURE 2.23 – Schéma de la phase  $\gamma$  des molécules de phtalocyanines (image tirée de la thèse de M. Passard [99]).

La structure des molécules de  $Pc_2Lu$  dans les phases  $\gamma$  et  $\beta$  a été déterminée à partir de monocristaux obtenus par voie électrochimique avec différents courants d'électro-oxydation [24].

La structure de la phase  $\alpha$  de  $Pc_2Lu$ , connue par l'étude d'échantillons polycristallins est tétragonale et ses paramètres sont très proches de ceux de  $Pc_2Nd$  et  $Pc_2Yb$  [16]. Notons que par sublimation sous vide il semble que la phase  $\alpha$  soit la seule phase cristalline observée jusqu'à présent [99].

### Modes de croissance

Les différents types de croissance moléculaire sont en général classés selon trois modes : le mode Franck-Van der Merve, le mode Stranski-Krastanov et le mode Volmer-Weber.

Le mode Franck-Van der Merwe [51], qui correspond à une croissance couche monomoléculaire par couche monomoléculaire sur le substrat, n'a pas été observé dans les films de phtalocyanines, à ma connaissance.

Le mode Stranski-Krastanov [121] se caractérise par la formation d'une première couche recouvrant complètement le substrat. Sur cette couche dite de "mouillage" vont croître des cristallites moléculaires tridimensionnels [27].

Le mode Volmer-Weber [131] correspond à la formation de cristallites dès le début de croissance et aucune couche ne vient recouvrir totalement la surface [18].

### 2.2.6.2 Films obtenus par évaporation thermique sous vide

Il a été montré que la structure des films minces de  $Pc_2Lu$  élaborés sous vide présentent des couches de cristallinités différentes selon les conditions expérimentales de dépôt.

Par microscopie électronique à balayage et diffraction électronique, Bassoul et al. ont examiné la structure de films de  $Pc_2Lu$  déposés sur des surfaces de verre et ont remarqué une influence de l'épaisseur et de la température du substrat [16]. Pour des substrats maintenus à 40 °C, trois étapes de croissance ont été identifiées et sont schématisées sur la figure 2.24. Jusqu'à 60 nm, aucune figure de diffraction n'a été enregistrée et la surface observée par microscopie révèle une surface lisse et peu contrastée, indiquant une première phase quasi-amorphe des films. Pour des épaisseurs de 60 à 100 nm, les anneaux fins et continus de diffraction ont traduit l'apparition de la phase  $\alpha$ . Puis, pour des épaisseurs supérieures à 100 nm, des anneaux de diffraction discontinus ont montré la croissance de cristallites de plus en plus gros. Les cristallites, ou colonnes, formés à partir de 60 nm sont parallèles au plan du substrat.

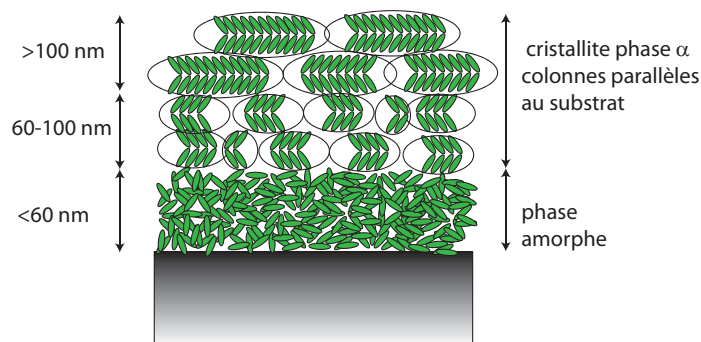


FIGURE 2.24 – Schéma de la croissance de  $Pc_2Lu$  déposées sur des surfaces de verre selon Bassoul et al. [16] (pendant le dépôt :  $T_{substrat} = 40\text{ °C}$ ,  $T_{Pc_2Lu} = 480\text{ °C}$  et  $P = 10^{-6}\text{ Torr}$ ).

Si les substrats de dépôt sont maintenus à 200 °C, Bassoul et al. ont observé des films plus homogènes présentant des cristallites de forme  $\alpha$  dès 30 nm d'épaisseur, les colonnes (ou cristallites) étant toujours approximativement parallèles à la surface du substrat [16].

Bufler et al. [27] ont étudié des films minces de  $Pc_2Lu$  élaborés sur des surfaces de graphite HOPG. Ils ont pu suivre par photoémission (XPS et UPS) la croissance des films en commençant par des épaisseurs inférieures à la monocouche et ils ont ainsi pu mettre en

évidence la croissance d'une première monocouche recouvrant complètement la surface suivie d'une croissance tridimensionnelle des molécules de  $Pc_2Lu$  (Cf. figure 2.25).

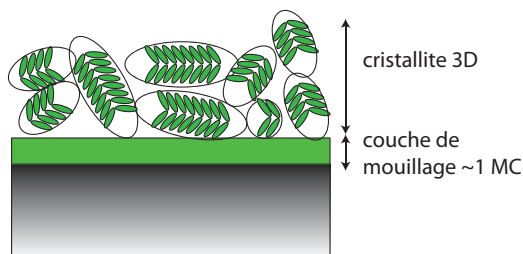


FIGURE 2.25 – Schéma de la croissance de  $Pc_2Lu$  déposées sur des surfaces de HOPG selon Bufler al. [27] (pendant le dépôt :  $T_{substrat} = T_{amb}$ ,  $T_{Pc_2Lu} = 380$  à  $410$  °C et  $P = 10^{-9}$  à  $10^{-8}$  mbar ).

Lors d'une récente étude, Zahn et son équipe ont publié des résultats concernant l'orientation moléculaire de  $Pc_2Lu$  au sein de films élaborés sur une surface vicinale de silicium Si(111) hydrogénée [115]. Utilisant la spectroscopie anisotrope RAS et l'ellipsométrie, ils ont pu observer que les molécules s'arrangent de plus en plus à plat à partir de  $\sim 8,2$  nm d'épaisseur, c'est à dire que l'angle d'inclinaison défini entre la normale au plan du macrocycle et le plan de la surface diminue quand l'épaisseur augmente. Pour une épaisseur de  $\sim 2,7$  nm ( $\sim 2$  monocouches) ils remarquent une phase très différente des molécules au sein du film. La croissance des  $Pc_2Lu$  établie par Zahn et al. est schématisée sur la figure 2.26.

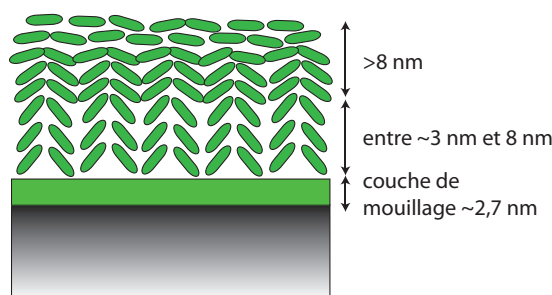


FIGURE 2.26 – Schéma de la croissance de  $Pc_2Lu$  déposées sur des surfaces de Si(111) hydrogénées selon Zahn et al. [115] (pendant le dépôt :  $T_{substrat} = T_{amb}$ ,  $T_{Pc_2Lu} = 380$  à  $730$  °C).

Le spectre UV-visible de films de  $Pc_2Lu$  élaborés sous vide sur des surfaces de verre a été publié par Passard et al. [100] pour des épaisseurs comprises entre 30 et 300 nm et est présenté sur la figure 2.27. L'absorption principale, relative à la bande Q, est localisée sur ce spectre à 666 nm, c'est à dire à 1,86 eV. La position de cette bande est en accord avec

une autre étude réalisée auparavant par Aroca et al. sur le même système [6]. On distingue également la bande BV autour de 500 nm (2,5 eV) ainsi que le début de la bande B à partir de 320 nm (3,9 eV).

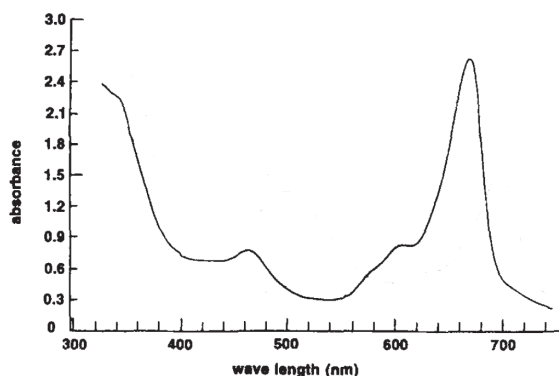


FIGURE 2.27 – Spectre UV-visible de films de  $Pc_2Lu$  élaborés sous vide sur un substrat de verre [100].

Une étude sur les premières étapes de croissance des molécules de  $Pc_2Lu$  déposées sur la surface d'Ag(111) a fait l'objet d'une très récente publication par l'équipe de Michael Hietschold [128]. Les résultats montrent que les premières étapes de croissance sont complexes en terme de morphologie et de propriétés électroniques. Néanmoins, cette étude a montré que l'auto-organisation moléculaire est guidée par un équilibre entre les interactions molécules-substrats et les interactions molécules-molécules.

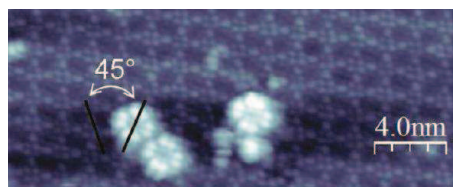


FIGURE 2.28 – Image STM des molécules de  $Pc_2Lu$  déposées sur la surface d'argent Ag(111) enregistrée à courant constant ( $I=100$  pA) pour une tension de 2V (image tirée de l'article de Hietschold et al. [128]).

Les molécules déposées sur cette surface adoptent différentes orientations, mais toujours dans le plan tel que présenté sur la figure 2.28, et il semblerait que le substrat n'a pas d'influence sur le plateau supérieur de la double phthalocyanine mais influe fortement sur son plateau inférieur via un couplage non négligeable entre les orbitales moléculaires de ce dernier et les états de surface du substrat d'Ag(111). Sur l'image STM de la figure 2.28, on

distingue trois molécules de  $Pc_2Lu$  individuelles déposées sur une monocouche sous-jacente déjà formée.

### 2.2.6.3 Films de Langmuir-Blodgett

La méthode de Langmuir-Blodgett, non utilisée lors de ma thèse, constitue une technique intéressante pour élaborer des films très minces (de une à quelques monocouches) de structures très ordonnées avec des architectures moléculaires et des épaisseurs très contrôlables. La préparation de couches sensibles impliquant des phénomènes de surface (réactions redox par exemple) préconise des surfaces très uniformes et ordonnées et incite donc l'étude de films de LB qui offrent ces caractéristiques. De plus, il apparaît que les bisphtalocyanines, contrairement aux phtalocyanines simples, ont une solubilité qui leur permet d'être utilisées pour réaliser de tels films.

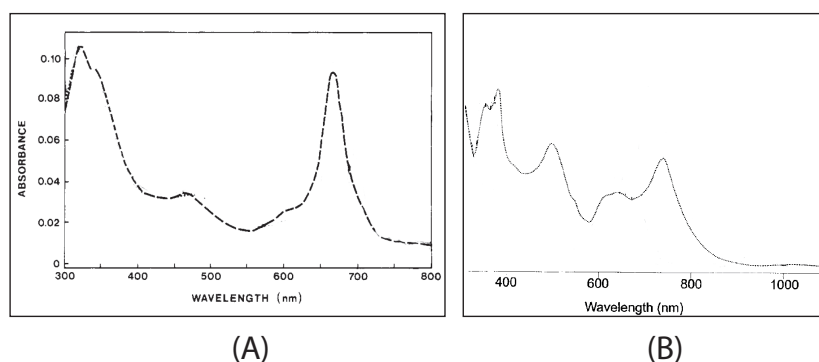


FIGURE 2.29 – Spectre d'absorption UV-visible de films LB : (A) de  $Pc_2Lu$  [35] et (B) de  $(4,5-OC_3H_7)_{16}Pc_2Sm$  [56].

Les premiers films de  $Pc_2Lu$  de type LB sont étudiés en 1989 par Liu et al. [82]. Ils observent un assemblage très dense avec une orientation où les macrocycles de la molécule sont perpendiculaires à l'interface air/eau. Puis Clavijo et al. montrent en 1992 que ces films, de même orientation, peuvent être transférés sur des surfaces de verre [35]. Le spectre UV-visible publié est présenté sur la figure 2.29A. La bande Q est observée à 672 nm (1,85 eV), donc décalée vers le rouge par rapport aux films évaporés sous vide [6, 99].

D'autres études de films LB de bisphtalocyanines ont été réalisées [71, 105, 108] et montrent toutes des films très ordonnés. L'étude de Gorbanova et al. sur un dérivé de la bisphtalocyanine de samarium présente quant à elle une absorption de la bande Q très large (Cf. figure 2.29B) et un dédoublement de Davydov qui confirme la présence de cristallites très ordonnés [56].

