

## Chapitre 3

# Dépôt de $Pc_2Lu$ sur des surfaces isotropes

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Dépôt sur le silicium (100) oxydé . . . . .</b>	<b>88</b>
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
<b>3.2</b>	<b>Dépôt sur le verre . . . . .</b>	<b>95</b>
3.2.1	Propriétés optiques des films de $Pc_2Lu$ . . . . .	95
3.2.2	Morphologie - AFM . . . . .	98
<b>3.3</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>99</b>
3.3.1	Mode de croissance sur silicium oxydé . . . . .	99
3.3.2	Mode de croissance sur verre . . . . .	99

---

Des dépôts sur deux types de substrats isotropes ont été réalisés : d'une part sur des surfaces de silicium (100) recouvertes par leur oxyde natif  $SiO_2$ , et d'autre part, sur des surfaces de verre. Ces deux types de substrat présentent des surfaces amorphes et optiquement isotropes. Dans ce chapitre, je présenterai les caractéristiques optiques et structurales de films élaborés sur de telles surfaces.

Les films moléculaires de  $PC_2Lu$  étudiés ont été caractérisés par AFM ainsi que par des techniques de spectroscopies UV-visibles. La réalisation de ces films se fait toujours par évaporation sous vide et l'angle d'incidence du flux moléculaire est de  $30^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon pour les expériences réalisées à l'INSP dans le bâti principal.

### 3.1 Dépôt sur le silicium (100) oxydé

Le silicium est le semi-conducteur incontournable en électronique, et de nos jours un grand nombre de dispositifs hybrides, combinant les performances des matériaux organiques et inorganiques, sont intégrés à l'électronique. De ce fait, pour fabriquer de tels systèmes hybrides, le silicium oxydé est un substrat souvent utilisé et étudié, comme c'est le cas pour les prototypes de capteurs de gaz [25, 113].

L'étude présentée ici a principalement porté sur des films réalisés dans notre laboratoire. Par ailleurs, nous avons étudié la morphologie d'un échantillon préparé par Jérôme Brunet, chercheur au laboratoire LASMEA (Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique de l'Université de Clermont-Ferrand). Cet échantillon nous a également servi à définir la fonction diélectrique des films de  $PC_2Lu$ .

#### 3.1.1 Propriétés optiques des films de $PC_2Lu$

La figure 3.1 présente les spectres SRDS successifs obtenus lors du dépôt des molécules de  $PC_2Lu$  sur silicium oxydé. La température de sublimation était alors de  $323^\circ\text{C}$  pendant le dépôt et la pression de  $1,5 \cdot 10^{-8}$  mbar. La mesure réalisée ex-situ au profilomètre nous indique que l'épaisseur du film est de 20 nm.

Les mesures de SRDS présentées ici ont été réalisées avec une polarisation s et à une incidence de  $45^\circ$ . On mesure :

$$\frac{\Delta R}{R}(SRDS) = \frac{R_{Pc_2Lu} - R_{Si_{ox}}}{R_{Si_{ox}}}$$

Cette quantité est liée à l'absorption optique de la surface et on s'attend à ce que les bandes d'absorption du film déposé soient positives, ce qui est bien observé sur la figure 3.1. Néanmoins, le dépôt de  $Pc_2Lu$  sur la surface s'accompagne de l'affaissement d'un fond continu duquel les structures émergent. Celui-ci correspond à une diminution de la réflectivité de l'échantillon en dehors des bandes d'absorption des  $Pc_2Lu$ . On montrera au chapitre 4 lors du dépôt sur silicium propre que ce phénomène est dû à la présence sur le substrat d'une couche dont la réflectivité est non négligeable devant celle du silicium. En dehors des bandes d'absorption, on en déduit que la couche de  $Pc_2Lu$  se comporte comme une couche anti-reflet.

La raie de la lampe au deutérium à 1,89 eV introduit un artefact important dans le spectre qui résulte de déplacements mécaniques survenus après le réglage initial du dispositif expérimental.

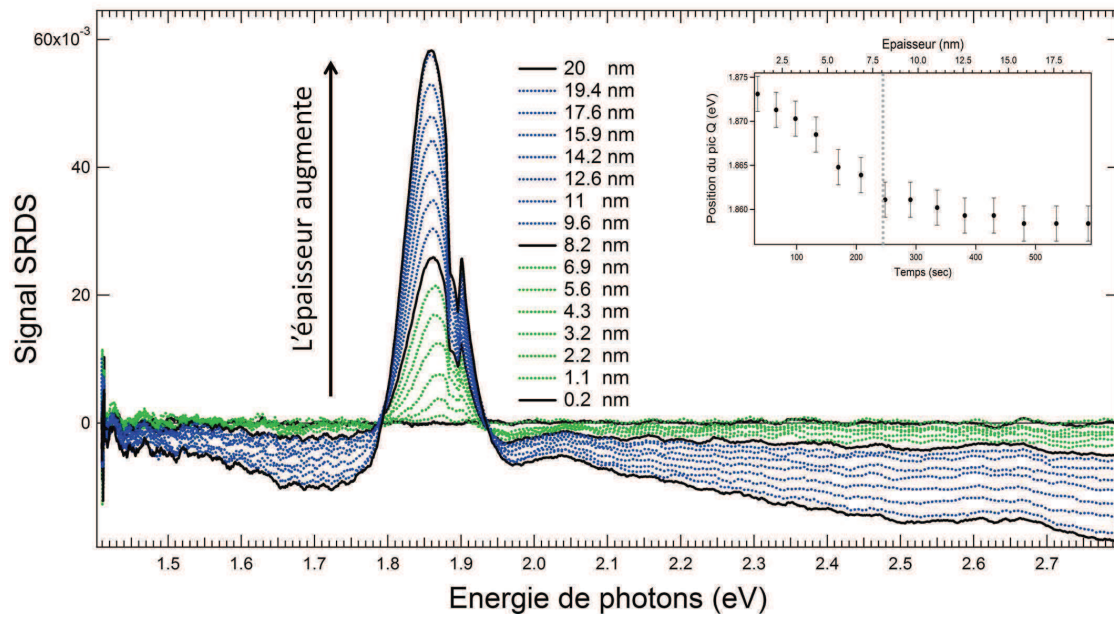


FIGURE 3.1 – Spectres SDRS successifs obtenus lors du dépôt de  $Pc_2Lu$  sur silicium oxydé à  $T_{amb}$ . En insert, l'évolution du pic Q en fonction de l'épaisseur et du temps de dépôt.

Les différentes structures caractéristiques des molécules de  $Pc_2Lu$  visibles sur le spectre de la figure 3.1 peuvent néanmoins être identifiées sans difficulté. Nous observons la bande Q, centrée autour de 1,86 eV, ainsi que sa composante vibrationnelle située à 2,04 eV, et la bande BV située à 2,65 eV. On ne note la présence d'aucune autre structure, ce qui permet de

conclure à la non dissociation de la molécule lors du dépôt.

La structure Q subit un déplacement vers le rouge avec l'augmentation de l'épaisseur massique. La dépendance de la position du pic Q en fonction de l'épaisseur et du temps de dépôt est présentée en insert de la figure 3.1. Un tel décalage a déjà été observé lors de l'adsorption de molécules organiques sur différents substrats [18, 101, 102] et interprété classiquement comme un effet de champ local, par analogie au cas de couches inorganiques d'atomes déposés sur des surfaces métalliques [12], comme présenté dans le chapitre 1.

En effet, lorsqu'un champ électrique uniforme interagit avec un ensemble de particules, il induit une polarisation des particules adsorbées. Le champ électrique total "vu" par une molécule donnée est alors caractérisé par la superposition du champ externe appliqué et du champ dipolaire induit par la présence des autres molécules environnantes. Les polarisabilités effectives des molécules ainsi que leurs fonctions diélectriques effectives sont donc modifiées provoquant le déplacement observé.

A ce stade, nous émettons donc l'hypothèse que dès le début de croissance, les molécules interagissent fortement entre elles jusqu'à une épaisseur critique de film de 8 nm environ.

Le même type de comportement a été observé par Proehl et al. lors de dépôts de PTCDA sur du mica [102] et ils ont montré que la position du pic principal dépendait du nombre de molécules composant l'agrégat. De plus, en accord avec Agranovich et al. [2], ils ont établi que l'amplitude du déplacement de la transition est inversement proportionnelle au nombre de plans moléculaires dans les agrégats, soit :

$$E = E_o + \frac{2\Delta}{N}$$

Avec,

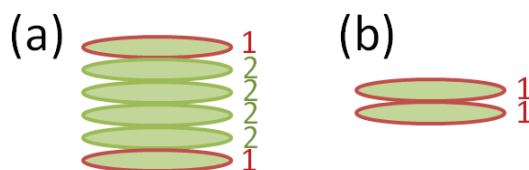
$E$  : la position de la transition mesurée

$E_o$  : la position de la transition dans le cristal infini de  $PC_2Lu$

$N$  : ( $\geq 2$ ) le nombre de plans moléculaires composant l'agrégat

$\Delta$  : la différence entre la position de la transition dans le cristal et la position de la transition dans un dimère de  $PC_2Lu$

Une telle description du déplacement de la transition a été établie en distinguant, dans la réponse optique d'un agrégat, la contribution des différentes molécules selon leur position au sein de celui-ci. En effet, dans un empilement de molécules de  $PC_2Lu$ , celles qui occupent les extrémités (Cf. positions 1 sur la figure 3.2) n'ont pas le même environnement que celles positionnées au milieu (positions 2 sur la figure 3.2).

FIGURE 3.2 – Schéma d'un empilement de six molécules (a) et d'un dimère (b) de  $Pc_2Lu$ .

Ainsi, nous concluons que la réponse optique d'un dimère de  $Pc_2Lu$ , composé de deux molécules occupant chacune une extrémité de l'empilement, diffère de celle d'un cristal infini pour lequel la contribution des molécules de surface est alors négligeable. La bande Q du cristal infini se situe donc a priori à 1,86 eV, ce qui correspond aux valeurs obtenues par d'autres auteurs [6, 100].

### 3.1.2 Morphologie des films

L'image AFM d'un film de 20 nm élaboré au laboratoire est présenté sur la figure 3.3a.

La rugosité moyenne des films et l'analyse des images AFM ont été obtenues grâce au logiciel WSXM [64]. Le film réalisé au laboratoire (figure 3.3a) présente une rugosité moyenne de 3 nm, calculée sur une surface de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  et le plus grand écart (pic à creux) est de 28 nm. Les cristallites visibles sur l'image apparaissent plutôt homogènes sur la surface. Le profil d'un agrégat de la surface (figure 3.3b) est présenté sur la figure 3.3c. Le diamètre de l'agrégat est de 26 nm environ pour une hauteur apparente de 20 nm environ. Il est important ici de spécifier que les dimensions latérales mesurées en AFM sont surestimées compte tenu de la forme de la pointe (rayon de courbure = 15 nm). Nous considérons donc que les agrégats formés sur la surface de silicium oxydé semblent plutôt isotropes et assimilables à des sphères, pour l'expérience menée au laboratoire.

La figure 3.4 présente l'image AFM obtenue pour le film de 150 nm élaboré à Clermont-Ferrand. La rugosité moyenne calculée sur une surface de  $13,5 \times 13,5 \mu\text{m}$  est de 2,5 nm et le plus grand écart (pic à creux) est de 19,7 nm. Contrairement au film réalisé au laboratoire, le film présente des cristallites de grande taille, jusqu'à plus de  $3 \mu\text{m}$  de largeur, et de formes très inhomogènes.

Les images AFM obtenues sur silicium oxydé révèlent ainsi des couches apparemment continues, car la rugosité est inférieure à l'épaisseur de la couche. La taille des cristallites

augmente avec l'épaisseur du film.

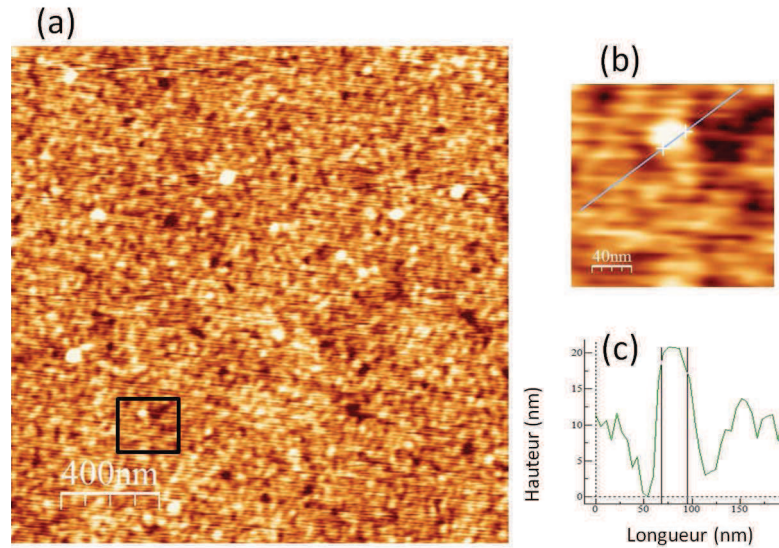


FIGURE 3.3 – Image de topographie AFM (mode 'tapping') qui met en évidence les cristallites de  $Pc_2Lu$  sur la surface de silicium oxydé. L'image de gauche (a) présente la surface  $2 \times 2 \mu m$  du film de 20 nm d'épaisseur réalisé au laboratoire ( $P_{\text{évap}} = 10^{-8} \text{ mbar}$ ). Zoom en (b) sur un cristallite individuel (Cf. l'encadré noir dans (a)) et profil associé au cristallite (c).

### 3.1.3 Fonction diélectrique des films de $Pc_2Lu$ (ellipsométrie)

Afin de déterminer la fonction diélectrique complexe  $\tilde{\epsilon}$  des films de  $Pc_2Lu$  élaborés, des mesures d'ellipsométrie ont été réalisées au laboratoire en collaboration avec Bruno Gallas [52]. Les constantes optiques ont été obtenues sur l'échantillon de 150 nm élaboré sur surface de silicium oxydé par Jérôme Brunet. Les mesures ont été menées pour trois angles d'incidence différents :  $55^\circ$ ,  $65^\circ$  et  $75^\circ$ . Une première étape consiste à déterminer les constantes optiques  $n$  et  $\kappa$ , pour chaque longueur d'onde qui permet de reproduire le plus fidèlement les variables ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  aux différents angles d'incidence. Ce modèle appelé « méthode point par point » a été mené grâce au logiciel VASE fourni par le fabricant de l'ellipsomètre. Ensuite, les constantes optiques du film ont été optimisées en utilisant un système multicouche disponible dans le logiciel VASE [52].

Dans notre cas, les données expérimentales d'ellipsométrie sont correctement reproduites si nous considérons un système multicouche constitué par :

- la couche, ou substrat, de silicium avec les constantes optiques du silicium cristallin massif,

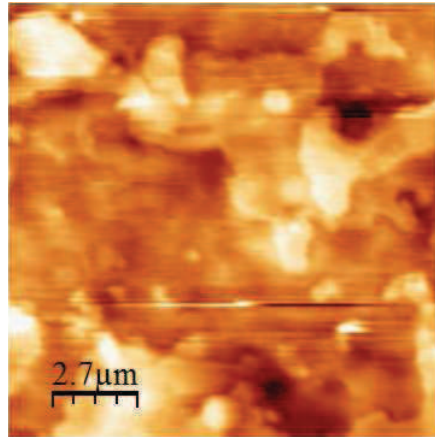


FIGURE 3.4 – Image de topographie AFM des cristallites de  $Pc_2Lu$  sur la surface de silicium oxydé. L'image présente la surface  $13,5 \times 13,5 \mu m$  du film de 150 nm réalisé au laboratoire ( $P_{\text{évap}} = 10^{-5} \text{ mbar}$ ).

- la couche de 2 nm d'oxyde natif avec les constantes optiques de silice,
- la couche de 150 nm de  $Pc_2Lu$ , modélisée par une somme d'oscillateurs de Lorentz,
- une couche de 5 nm de rugosité, modélisée en utilisant l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman en mixant les constantes optiques de  $PcLu$  à celles du vide en proportions égales.

Les parties réelle  $n$  et imaginaire  $\kappa$  de l'indice complexe obtenues sont présentées sur la figure 3.5.

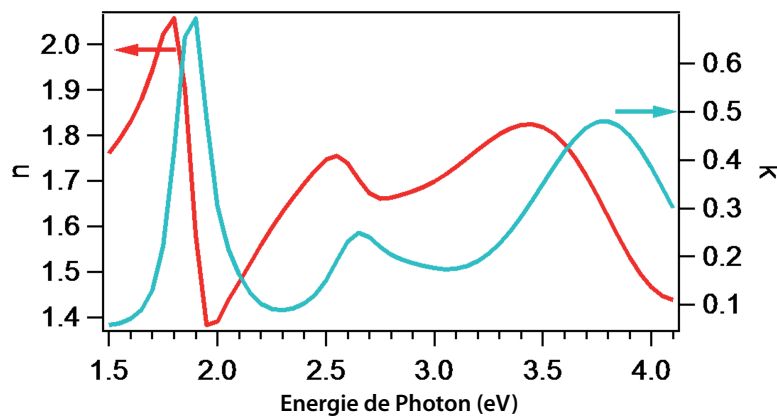


FIGURE 3.5 – Partie réelle  $n$  et imaginaire  $\kappa$  de l'indice de réfraction  $\tilde{n}$  d'un film isotrope de  $Pc_2Lu$  de 150 nm d'épaisseur, élaboré sur silicium oxydé.

Rappelons que la fonction diélectrique d'un matériau est directement reliée à l'indice complexe de réfraction  $\tilde{n} = n + i\kappa$  par la relation :  $\varepsilon = \tilde{n}^2$ .



Nous obtenons donc les relations suivantes, entre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction :

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2$$

$$\epsilon'' = 2n\kappa$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique du film est présentée sur la figure 3.6.

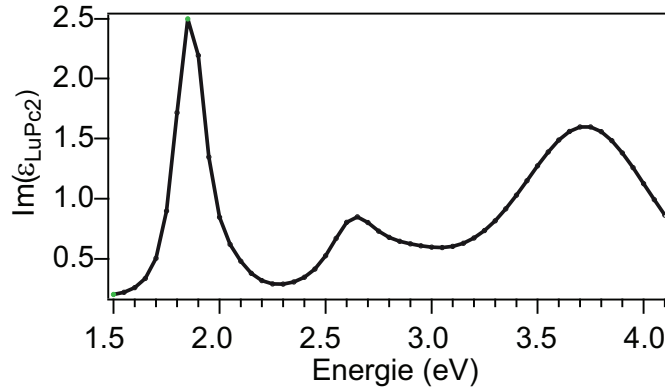


FIGURE 3.6 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique.*

Les structures observées dans le spectre de la partie imaginaire correspondent aux principales transitions optiques déjà discutées au cours de ce manuscrit : la bande Q localisée à 1,86 eV, la bande BV à 2,65 eV et la bande B autour de 3,8 eV.



## 3.2 Dépôt sur le verre

Les substrats de verre, recouverts d'une fine couche de matériau conducteur, sont employés comme substrats dans de nombreuses applications : cellules solaires en couche mince, organiques ou inorganiques, LCD, écrans plats, etc. Utilisés comme matériaux transparents conducteurs (d'où le terme spécifique employé "TCO = Transparent Conductive Oxides"), nous avons étudié les films de  $Pc_2Lu$  élaborés sur des substrats de verre recouverts d'une couche de dioxyde d'étain dopé au fluor (appelée couche "FTO=Fluorine doped Tin Oxyde"). De tels substrats présentent des surfaces de structure inhomogène et isotrope.

### 3.2.1 Propriétés optiques des films de $Pc_2Lu$

Des films de différentes épaisseurs ont été préparés et analysés ex-situ par des mesures de spectroscopie UV-visible en transmission.

Les spectres dans l'UV-visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Ici on mesure la transmittance, notée  $T$ , qui est donnée par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Et l'absorbance de l'échantillon est définie comme :

$$A = -\log T \quad (3.1)$$

La contribution du substrat (verre + FTO) a été soustraite des données enregistrées et seuls les spectres de transmittance des films de  $Pc_2Lu$  sont présentés sur la figure 3.7 pour différentes épaisseurs.

On observe les structures caractéristiques des molécules de  $Pc_2Lu$ . La bande Q est centrée à 667 nm, soit à 1,86 eV et donc décalée de 0,02 eV vers le bleu par rapport au spectre enregistré sur la poudre de  $Pc_2Lu$  (1,84 eV). On peut également identifier l'épaule de la bande Q autour de 620 nm, soit autour de 2,06 eV ainsi que les bandes BV et RV aux énergies respectives de 2,65 eV (470 nm) et 1,35 eV (920 nm).

La position de la bande Q ne présente pas de décalage en fonction de l'épaisseur du film, contrairement à ce qui a pu être observé pour un dépôt sur silicium oxydé. La position de 1,86 eV semble correspondre à la présence de cristaux de taille macroscopique sur la surface dès

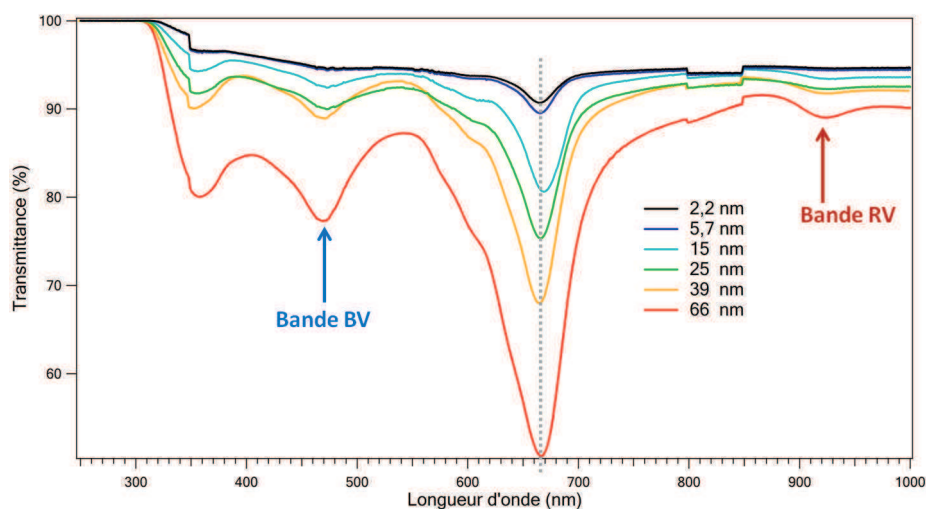


FIGURE 3.7 – Spectres UV-visibles en transmission de films de  $Pc_2Lu$  élaborés sur des surfaces de verre pour différentes épaisseurs.

le début de croissance. Les molécules, et/ou les cristallites formés n'interagissent pas entre eux probablement en raison de la rugosité importante de la surface.

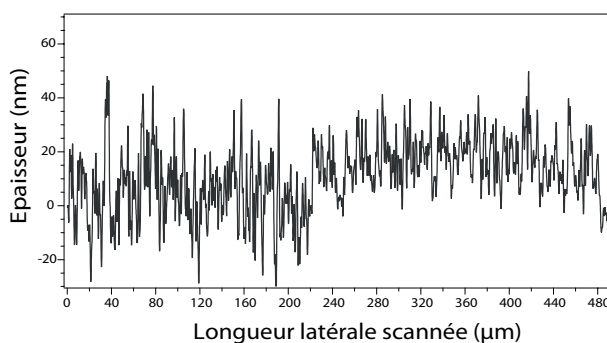


FIGURE 3.8 – Profil de la surface de verre seule scannée au profilomètre sur une longueur de 500  $\mu m$ .

En effet, les épaisseurs des films ont été mesurées grâce à la balance à quartz mais n'ont pas pu être vérifiées au profilomètre, même pour les grandes épaisseurs. La figure 3.8 présente le résultat du profilomètre sur le substrat de verre seul et on constate que la rugosité moyenne du film est de 50 nm environ. Les molécules s'introduisent dans les aspérités de la surface rendant les interactions intermoléculaires négligeables, les molécules/cristallites étant très éloignés les uns des autres.

Cette remarque est en accord avec la croissance des films de  $Pc_2Lu$  sur verre envisagée par Bassoul et al. [16] selon laquelle les molécules présentent une phase amorphe jusqu'à une

épaisseur de 60 nm. Cette épaisseur correspond alors probablement à la rugosité du substrat qui, une fois "lissé" par le remplissage des molécules, permet plus aisément aux cristallites de se former, voire de s'organiser et c'est l'hypothèse que nous faisons ici.

L'évolution de l'amplitude de transmittance de la bande Q (1,86 eV) en fonction de l'épaisseur des films est présentée sur la figure 3.9.

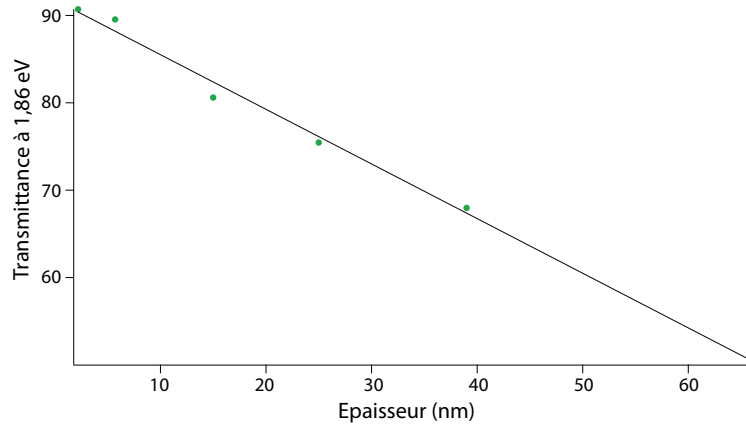


FIGURE 3.9 – Evolution du minimum de transmission (pic à 1,86 eV) en fonction de l'épaisseur du film.

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption  $\alpha$  tel que :

$$dI = -\alpha dz \cdot I(z) \text{ et } I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z}, \text{ où } I_0 \text{ est l'intensité en } z=0.$$

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance varie linéairement avec l'épaisseur et de l'équation 3.1, on en déduit facilement que le logarithme de T ( $\log T$ ) diminue linéairement en fonction de l'épaisseur et donc que la transmittance T diminue de manière exponentielle quand l'épaisseur augmente. Or, nous observons que la transmittance varie plutôt linéairement avec l'épaisseur de nos films.

Le coefficient d'absorption est relié à l'indice de réfraction complexe par la relation :

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$$

L'hypothèse d'un coefficient  $\alpha$  qui varie avec l'épaisseur du film et la longueur d'onde signifie que l'indice complexe  $\kappa$  varie lui aussi avec l'épaisseur du film. En accord avec des résultats obtenus pour un certain nombre de phthalocyanines simples [83], les constantes

optiques dans le film de  $PC_2Lu$  varient en fonction de l'épaisseur. La fonction diélectrique des films est donc dépendante de leur épaisseur, traduisant ici une croissance inhomogène des couche de  $PC_2Lu$ .

### 3.2.2 Morphologie - AFM

La figure 3.10 présente des images de topographie (a) et de phase (b) réalisées par AFM en mode 'tapping' sur un film de  $PC_2Lu$  de 25 nm élaboré sur la surface de verre, et met en évidence la formation de cristallites de 500 nm environ, jusqu'à 2000 nm pour les plus gros.

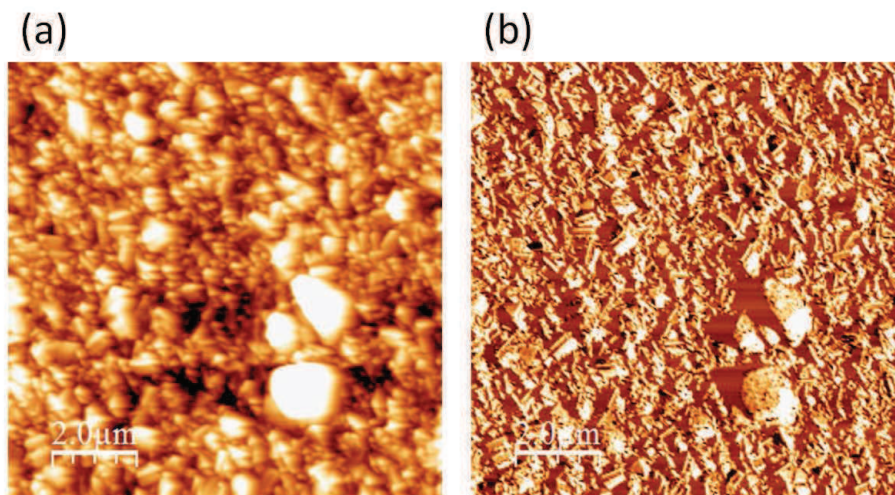


FIGURE 3.10 – Image AFM de topographie (a) et de phase (b) qui met en évidence les cristallites de  $PC_2Lu$  sur la surface de verre. L'épaisseur du film est de 25 nm.

La rugosité moyenne calculée sur une surface de  $10 \times 10 \mu m$  est de 38 nm et le plus grand écart (pic à creux) est de 222 nm ce qui représente une rugosité très importante de la surface par comparaison aux études réalisées pour des dépôts de  $PC_2Lu$  sur des substrats de silicium oxydé. On s'aperçoit sur l'image de droite en phase que le contraste est identique sur les petits et les gros cristallites, cela nous indique que les gros cristallites sont de même nature que les petits.

## 3.3 Conclusion

### 3.3.1 Mode de croissance sur silicium oxydé

Dès le début de croissance les molécules semblent interagir fortement entre elles formant des agrégats, ce qui se traduit dans la réponse optique du film par un décalage vers le rouge de la structure principale jusqu'à une épaisseur critique du film de 8 nm environ. Puis, une fois cette épaisseur critique atteinte, les molécules vont continuer d'accroître la taille des cristallites mais ne vont plus modifier les interactions existantes au sein du film.

Il est important de noter que nous avons effectué des mesures de réflectivité anisotrope (RAS) sur ces films mais qu'aucun signal n'a pu être détecté. L'anisotropie totale des films est donc nulle et on a formé un film globalement isotrope. Cependant, les molécules sont a priori organisées lors de la formation des cristallites et ce sont donc les cristallites eux-mêmes qui sont orientés dans toutes les directions.

### 3.3.2 Mode de croissance sur verre

La croissance des molécules de  $Pc_2Lu$  sur le verre est guidée par la rugosité importante du substrat, jusqu'à une épaisseur d'au moins 66 nm, épaisseur correspondant au film le plus épais réalisé. En effet, jusqu'à cette épaisseur, nous n'avons pas remarqué de décalage de la bande Q dans les spectres optiques. Il semble alors que les molécules interagissent peu entre elles jusqu'à dépasser la rugosité du verre (rugosité de 50 nm environ). Nous avons constaté que la fonction diélectrique des films dépend de leur épaisseur.

La série de mesures de réflectivité anisotrope (RAS) effectuées sur ces films d'épaisseurs différentes n'ont donné aucun signal. On conclut que les films formés sont globalement isotropes, les molécules étant désorientées les unes par rapport aux autres, sous forme de cristallites.



# Chapitre 4

## Dépôt de $Pc_2Lu$ sur des surfaces anisotropes

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Dépôt sur Si(100)-2x1 propre, vicinal 4° . . . . .</b>	<b>103</b>
4.1.1	Premières étapes de croissance - Morphologie et géométrie d'adsorption . . . . .	103
4.1.2	Croissance et propriétés optiques des films formés . . . . .	115
4.1.3	Conclusion . . . . .	131
<b>4.2</b>	<b>Dépôt sur Si(100)-2x1 hydrogéné, vicinal 4° . . . . .</b>	<b>132</b>
4.2.1	Elaboration des films de $Pc_2Lu$ à "haute pression" . . . . .	132
4.2.2	Elaboration des films de $Pc_2Lu$ à "basse pression" . . . . .	139

---



## Introduction

Nous avons réalisé des dépôts sur deux types de substrats anisotropes : les surfaces de silicium (100) reconstruites 2x1 vicinales hydrogénées, et non hydrogénées.

La préparation de ces deux types de surfaces a été décrite dans le chapitre 1 et leurs propriétés structurales, physiques et chimiques l'ont été dans le chapitre 2. Les surfaces non hydrogénées, dites 'surfaces propres', sont très réactives du fait de la présence de liaisons pendantes à leur surface. Ce type de substrat a ainsi été choisi pour étudier plus particulièrement les interactions molécules-substrat. En revanche, les surfaces hydrogénées permettent de favoriser préférentiellement les interactions intermoléculaires dès les premières couches formées. Ces différents substrats vont influencer la structuration des films formés. Dans ce chapitre, je vais donc montrer plus particulièrement comment les premières étapes de croissance influencent largement la croissance de ces films.

La croissance des films moléculaires de  $PC_2Lu$  sur la surface anisotrope de silicium a été suivie au cours du dépôt par des mesures de réflectivité différentielle SRDS et de réflectivité anisotrope RAS (Cf. détails théoriques de ces techniques au chapitre 1).

La réalisation des couches minces de  $PC_2Lu$  se fait toujours par évaporation sous vide et l'angle d'incidence du flux moléculaire est de  $30^\circ$  par rapport à l'échantillon pour les expériences réalisées dans le bâti principal. Le creuset, situé à environ 4 cm de l'échantillon, est muni d'un cache permettant de contrôler précisément la durée de l'exposition et de réaliser des mesures RAS entre chaque dépôt.

Les mesures de RAS ont été réalisées sur l'échantillon après dépôt des molécules. On a tourné l'échantillon à  $45^\circ$  de sorte que ses axes principaux (parallèle et perpendiculaire aux marches) correspondent aux axes de polarisation de l'expérience. Le signal mesuré est alors proportionnel à la différence normalisée de réflectivité entre les deux axes principaux et, plus exactement, nous avons mesuré la différence :

$$\frac{\Delta r}{r}(RAS) = 2 \frac{r_{[0\bar{1}0]} - r_{[110]}}{r_{[1\bar{1}0]} + r_{[110]}} = 2 \frac{r_{\parallel marches} - r_{\perp marches}}{r_{\parallel marches} + r_{\perp marches}}$$

Les mesures de SRDS ont été réalisées avec une polarisation s et à une incidence de  $45^\circ$ . On a mesuré :

$$\frac{\Delta R}{R}(SRDS) = \frac{R_{PC_2Lu} - R_{Si}}{R_{Si}}$$

Les structures liées à l'absorption optique des molécules que nous observerons dans ce ma-

nuscrit seront alors positives sur les spectres. Notons aussi que la contribution visible sur les différents spectres SRDS à 1,89eV correspond à une des raies de la lampe du spectromètre.

Des mesures par microscopie STM et AFM ont permis de caractériser la morphologie des films formés.

Pour les différents résultats présentés, les épaisseurs sont données en nanomètre. Celles-ci ont été évaluées par l'épaisseur du film en fin d'expérience (mesurée ex-situ au profilomètre) ainsi que par la mesure SRDS enregistrée pour chaque évaporation successive. La mesure SRDS est en effet reliée à la quantité de molécules déposées car elle est caractéristique de la réflectivité.

## 4.1 Dépôt sur Si(100)-2x1 propre, vicinal 4°

Les résultats STM présentés dans cette partie ont été obtenus sur le "STM environnemental" du laboratoire (Cf. chapitre 1) et nous rappelons que dans ce bâti, le flux de molécules est perpendiculaire à la surface lors du dépôt.

### 4.1.1 Premières étapes de croissance - Morphologie et géométrie d'adsorption

#### 4.1.1.1 Molécules individuelles de $Pc_2Lu$

La figure 4.1 présente une image STM des états pleins de la surface étudiée. Celle-ci a été obtenue après un dépôt de 2 secondes de molécules de  $Pc_2Lu$  sur la surface de silicium (100) propre, donc très réactive, vicinale reconstruite 2x1. La pression avait alors atteint  $9.10^{-9}$  mbar au maximum dans le bâti de préparation. Une quantité de molécules inférieure à la monocouche est visiblement présente sur la surface et les rangées de dimères sous-jacentes du substrat sont également distinguables. Sur la figure 4.1, les molécules individuelles de  $Pc_2Lu$  apparaissent comme des protusions brillantes et la direction des marches présentes à la surface est indiquée par des flèches, les dimères de silicium étant parallèles aux marches. On observe également des défauts dus à des dimères ou des atomes de surface manquants qui apparaissent comme des dépressions de forme rectangulaire et on notera que la position des molécules est indépendante de celle des défauts. Les différentes images STM de ce chapitre sont présentées pour des tensions négatives pour lesquelles une meilleure résolution a été obtenue. Ces résultats sont probablement dus à une pointe instable, ainsi qu'à une plus grande

symétrie (près du niveau de Fermi) de la distribution de charge au sein des ligands pour des orbitales pleines comparées aux orbitales vides - observation faite précédemment sur ce type de molécule [128].

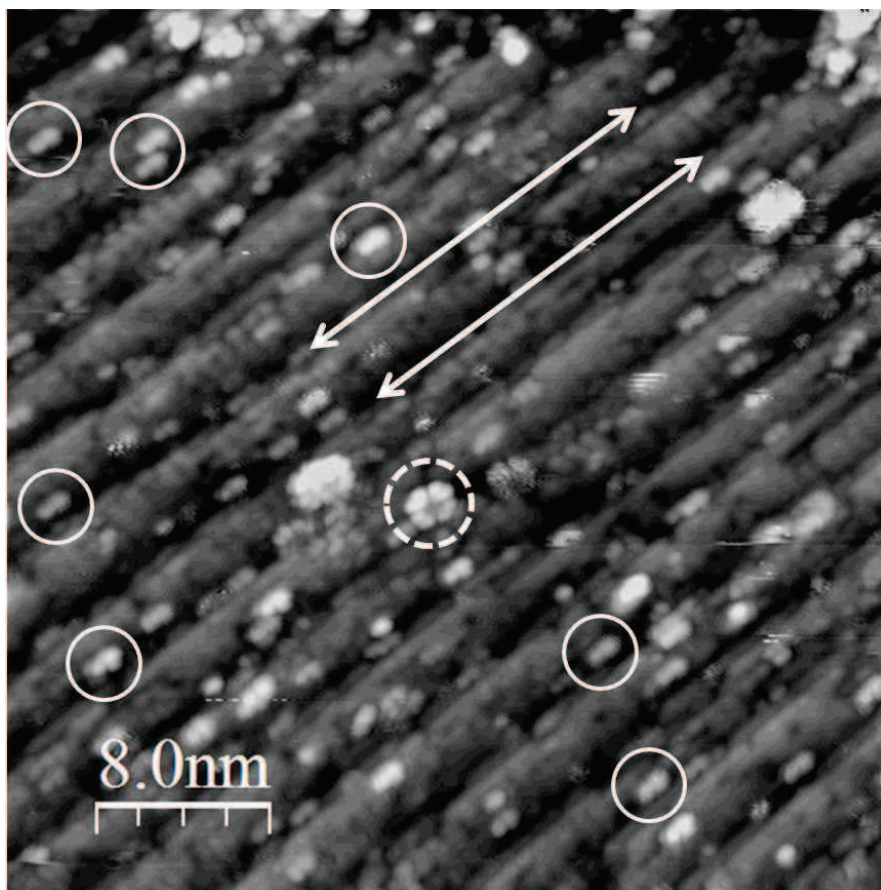


FIGURE 4.1 – Image STM  $45 \times 45 \text{ nm}^2$  des états pleins d'une surface de silicium  $Si(100)-2 \times 1$  vicinale  $4^\circ$  recouverte par quelques molécules de  $Pc_2Lu$  ( $< 1 \text{ ML}$ ) à  $T_{amb}$  :  $I = 80 \text{ pA}$ ,  $V = -2 \text{ V}$ .

Sur un grand nombre d'expériences réalisées et d'images obtenues, nous avons pu observer le même type de greffage. Deux types de protusions associés à deux configurations distinctes de la molécule de  $Pc_2Lu$  sont alors identifiables sur le substrat : une configuration majoritaire "A" (plus de 95%) où les molécules se déposent plutôt perpendiculairement à la surface (cercles pleins sur la figure 4.1), et une configuration minoritaire "B" (moins de 5%) où les molécules se déposent plutôt à plat sur la surface (cercle pointillé sur la figure 4.1).

Des profils de la molécule isolée dans les configurations A et B sont présentés sur la figure 4.2 et les tailles obtenues confirment la nature des molécules de  $Pc_2Lu$ . Les dimensions estimées dans notre étude sont en accord avec d'autres études publiées sur les bisphthalocyanines

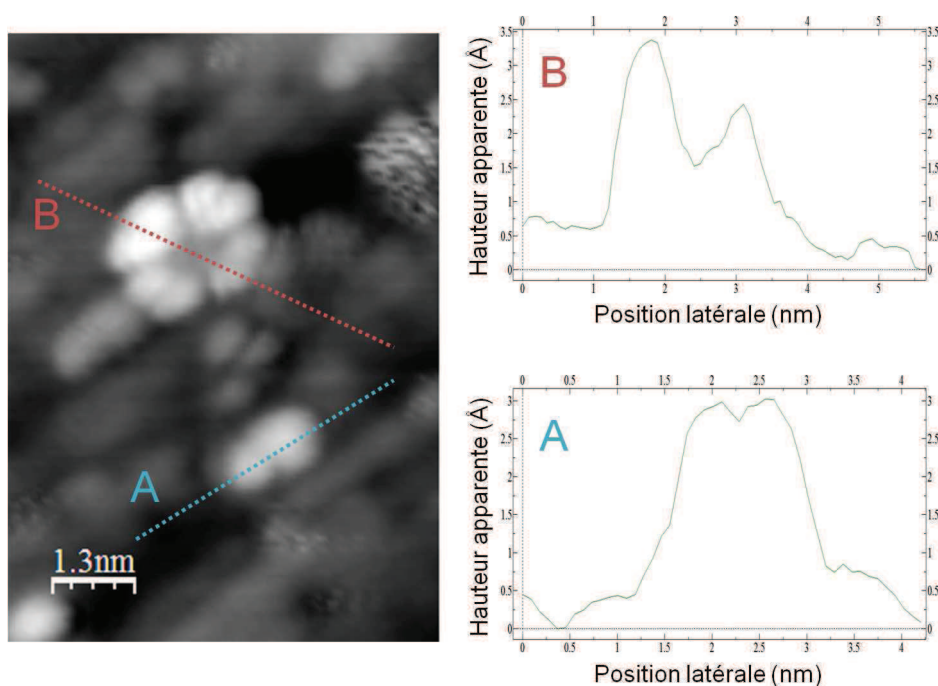


FIGURE 4.2 – Image topographique STM (zoom de l'image STM présentée figure 4.1) et profils associés de la molécule dans les configurations A et B.

de lanthanides [72, 76, 128, 137] et pour la molécule de  $Pc_2Lu$  déposée à plat sur Ag(111), la hauteur est estimée à  $0,40 \pm 0,05$  nm par Toader et al. [128]. La hauteur mesurée pour une phtalocyanine simple déposée à plat sur une surface Si(100)-2x1 a été estimée à 0,2 nm par Liu et al. pour  $PcCo$  [81] et par Rochet et al. pour  $PcCu$  [107]. La hauteur apparente mesurée dans notre étude pour la molécule de  $Pc_2Lu$  déposée sur Si(100)-2x1 est de  $\sim 0,35$  nm pour la molécule à plat (configuration B) ce qui correspond parfaitement aux valeurs attendues pour une double phtalocyanine. La hauteur de la molécule dans la configuration A est de  $\sim 0,3$  nm. La largeur apparente mesurée de  $Pc_2Lu$  est de  $\sim 2$  nm dans les configurations A et B (1,6 nm calculé pour les  $MPc_2$  [76]). Notons que les faibles différences observées d'une étude à l'autre peuvent être attribuées au fait que l'image étudiée en STM dépend de l'interaction entre la molécule et le substrat [49]. L'apparence et la résolution dépendent donc fortement du substrat. Nous n'avons pas connaissance à ce jour d'une étude STM portant sur le même système molécule-substrat ( $Pc_2Lu$  / Si(100)-2x1) qui aurait pu nous servir de comparaison pertinente. Les deux configurations A et B des molécules isolées seront largement explicitées dans la suite du paragraphe.

Ainsi, les images STM enregistrées nous indiquent que la majorité des molécules de

$PC_2Lu$  sont intactes et ne se dissocient pas lors de l'adsorption de la molécule. Cela s'explique par leur grande stabilité chimique et thermique considérant des températures d'évaporation relativement basses (300 °C) par rapport aux conditions d'évaporation utilisées par Hietschold (410 °C)[128]. Dans ce travail, Hietschold et son équipe proposent la possibilité d'une décomposition thermique de la molécule de  $PC_2Lu$  en deux entités moléculaires :  $Pc$  et  $LuPc$ , qui sont observées sur la surface de Ag(111) avec une différence de contraste entre les deux espèces pour une tension négative. La surface Si(100) étant une surface très réactive, on s'attendrait, en cas de décomposition, à observer les deux parties de la molécule dissociée côte à côte sur l'image, ce qui n'est pas le cas ici. De plus, comme il sera présenté par la suite, les spectres optiques enregistrés pour des recouvrements inférieurs à la monocouche confirment que les molécules déposées correspondent aux molécules de  $PC_2Lu$ .

### Configuration B minoritaire

La figure 4.2 présente une molécule dans la configuration B déposée à plat, dans le plan de la surface. Le nuage électronique de la bisphthalocyanine est reconnaissable à ses huit lobes brillants [128, 137] relatifs aux orbitales  $\pi$  délocalisées des cycles benzéniques (électrons délocalisés) du plateau supérieur de la molécule, et se différencie des phthalocyanines simples sur lesquelles on ne distingue généralement que quatre lobes caractéristiques. Du fait d'un découplage des états de surface via le plateau inférieur de la molécule (en contact avec le substrat), l'apparence brillante des lobes imagés correspond au nuage électronique  $\pi$  délocalisé du plateau supérieur de la molécule. La présence de huit lobes, et non quatre, est alors liée à un recouvrement des orbitales  $\pi$  du plateau supérieur non perturbé. Une dépression dans le contraste est visible au niveau de la cavité centrale, c'est-à-dire à l'emplacement de l'atome de lutétium : il a été vérifié que quel que soit le signe de la tension appliquée, le contraste de la cavité reste toujours le même. Cette apparence est due au fait que l'atome de lutétium est situé sous le plan du plateau supérieur et donc ne participe pas au courant tunnel du fait de sa trop grande distance de la pointe ainsi que de ses états électroniques localisés. Il sera donc difficile de donner quelque information quant à la densité d'états vides ou pleins localisés sur l'atome central. Remarquons aussi que, en raison de la structure non planaire du plateau  $Pc$ , les nuages électroniques  $\pi$  des groupes pyrroles apparaissent aussi comme des dépressions sur l'image STM quel que soit le signe de la tension appliquée. Cette indépendance du signe de la tension vis-à-vis de l'atome de lutétium et des groupes pyrroles dans  $PC_2Lu$  avait également été observée par l'équipe de Hietschold sur la surface Ag(111) [128].



Sur la figure 4.2, on remarque que la molécule de  $Pc_2Lu$  dans sa configuration B présente de légères différences de contraste entre les lobes pour une même valeur de la tension. Ceci indique que la molécule individuelle n'est pas parfaitement posée à plat sur la surface et il est possible que la molécule soit légèrement inclinée par rapport au substrat.

### Configuration A majoritaire

La majorité des molécules observées (configuration A) semble se déposer plutôt perpendiculairement à la surface. La répartition relativement homogène de ces molécules sur la surface ainsi que leur orientation le long des marches suggèrent ici une forte interaction de la molécule avec le substrat. Ce type de géométrie aboutit probablement à la formation de nouvelles liaisons chimiques et donc une adsorption des molécules en contact avec le substrat par chimisorption.

Je discuterai dans un premier temps de l'influence des marches dans l'orientation des molécules déposées puis je suggérerai quelques pistes quant aux modes d'adsorption possibles des molécules de  $Pc_2Lu$  sur la surface de silicium propre.

#### *Influence des marches*

La surface de silicium propre vicinale est un substrat intéressant pour guider l'organisation des molécules grâce à la présence des marches. En effet, les surfaces à marches influencent la croissance, plus particulièrement par les bords de marches qui sont connus pour être des sites préférentiels, tel que déjà observé par Hovis et al. lors du dépôt de molécules de cyclopentène sur une surface vicinale propre de silicium Si(100) [65]. Toutefois, Rochet et al. ont constaté que les bords de marches n'offraient pas de site d'adsorption préférentiel lors d'un faible dépôt de  $PcCu$  sur Si(100) vicinal mais que le rôle des dimères était en revanche crucial quant à la géométrie d'adsorption de ces molécules [107].

Dans notre étude, nous nous intéressons à l'hypothèse soutenue par Hovis et al. [65]. Ainsi, du fait d'une différence de potentiel chimique entre les atomes des terrasses et les atomes des marches, les molécules auront tendance à se chimisorber en bord de ces marches. Dans le cas du silicium propre, la surface est extrêmement réactive et les molécules s'adsorbent à l'endroit où elles atteignent la surface et il n'y a pas de diffusion possible des molécules. En effet, à température ambiante, la barrière de migration est plus grande que les interactions intermoléculaires sur de telles surfaces non passivées et la géométrie d'adsorption est principalement dominée par les interactions molécules-substrat [97]. Cependant, la faible largeur des terrasses (3 à 4 nm), du même ordre de grandeur que les molécules (2 nm)

laisse penser que la molécule aura quand même la possibilité d'interagir avec les atomes en bord de marche plutôt qu'avec les atomes du centre de la terrasse. De larges molécules telles que les phthalocyanines peuvent en effet recouvrir plusieurs liaisons pendantes. Et c'est bien ce que l'on observe sur toutes les images STM capturées. De plus, une proportion plus importante de molécules se dépose au bas des bords de marches, ce qui est clairement visible sur les images capturées. Il semble alors que le greffage des molécules entre les deux côtés de la marche ne soit pas énergétiquement équivalent. La molécule qui atteint la surface en bord supérieur d'une marche devra, avant de s'y lier, passer par une position défavorable. Ayant moins de voisins en ce bord de marche, les liaisons seront moins bien satisfaites et le potentiel de greffage sera alors affecté par une barrière de potentiel supplémentaire. En revanche, dans le cas où la molécule arrive en bord de marche par la terrasse inférieure, celle-ci ne sera pas confrontée à cette barrière supplémentaire et la liaison sera alors plus facile. Ainsi, statistiquement, si une molécule arrive sur la marche, elle s'adsorbera préférentiellement sur le bas du bord de marche. Cet effet est connu sous le nom d'effet Ehrlich-Schwoebel et a été initialement introduit dans la situation du mouvement de marches comme étant une barrière additionnelle dans la diffusion des adatoms pour passer d'une terrasse à une autre en franchissant une marche [114]. Plus récemment étudié dans le cas de molécules organiques physisorbées pouvant diffuser sur la surface [47, 55, 118], il semblerait que cet effet joue un rôle dans l'adsorption des molécules  $PC_2Lu$  sur la surface à marches de silicium propre vicinal. De par sa grande taille, la molécule de  $PC_2Lu$  peut accéder à un grand nombre de liaisons pendantes et donc de géométries d'adsorptions sans nécessairement diffuser, et les images STM prouvent que la barrière de potentiel des bords de marches influence la croissance des molécules. Nous allons maintenant tenter de donner les différents modes d'adsorption envisageables pour ce type de dépôt.

#### *Modes d'adsorption*

Nous identifierons dans ce paragraphe deux types d'adsorptions possibles : une réaction de type acide/base impliquant la création d'une liaison N-Si et une réaction de type péri-cyclique impliquant la création d'une liaison entre l'un des groupes benzéniques de la molécule et le dimère de silicium.

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le chapitre 2, la surface de silicium (100) reconstruite  $2 \times 1$  propre est constituée de rangées de dimères de silicium offrant des liaisons pendantes très réactives. Le dimère est constitué de deux atomes de silicium asymétriques, l'un en position haute sur lequel sont localisés les états pleins, et l'autre en position basse



sur lequel sont localisés les états vides. Le caractère nucléophile et électrophile des atomes du dimère respectivement en position haute et en position basse permet des réactions de type acide/base de Lewis avec les molécules de  $Pc_2Lu$ . La liaison entre les deux atomes du dimère est constituée d'une liaison  $\sigma$  provenant de la mise en commun des électrons des liaisons pendantes disparues lors de la reconstruction 2x1, et une faible liaison  $\pi$  provenant de l'interaction des deux liaisons pendantes restantes du dimère. C'est cette liaison  $\pi$  qui va permettre au dimère de réaliser des réactions chimiques de type péricyclique avec les composés organiques.

Une revue détaille clairement les analogies existantes entre ces réactions (issues de la chimie organique) et les différents modes d'adsorption pouvant être observés sur des surfaces de semi-conducteurs du groupe IV [48] telle que la surface de Si(100)-2x1. En effet, la réactivité de la surface de silicium avec des molécules organiques peut être considérée comme un phénomène local et on utilise alors les règles de la chimie organique en considérant le dimère de silicium comme un réactif.

- Réaction de type acide/base de Lewis

C'est le caractère zwitterionique (électrophile et nucléophile) du dimère de silicium qui autorise ce type de réaction. Les azotes reliant les groupes isoindoles de la molécule de  $Pc_2Lu$  possèdent un doublet non-liant non impliqué dans l'aromaticité de la molécule et peuvent, potentiellement, donner leurs deux électrons à une entité électrophile pour former une liaison dative (liaison covalente dont les deux électrons sont fournis par la même espèce). La molécule est dans ce cas qualifiée de base de Lewis (entité nucléophile) et, sur la surface de Si(100)-2x1, elle interagira avec l'atome de silicium déficitaire en électrons (atome en position basse) qualifié alors d'acide de Lewis (électrophile). Il apparaît dans les publications que la création d'une liaison dative est courante dans beaucoup de réactions organiques sur Si(100)-2x1. C'est par exemple le cas de la triméthylamine qui s'adsorbe par le doublet non-liant de l'atome d'azote lors du dépôt sur la surface de Si(100)-2x1 [29].

Dans la configuration A, la molécule apparaît sur les images STM comme deux lobes brillants correspondant aux nuages électroniques  $\pi$  délocalisés de la molécule (Cf. figure 4.1 et 4.2). Si la molécule était parfaitement perpendiculaire à la surface, on devrait observer un troisième lobe brillant entre les deux autres (les deux plateaux de la bisphthalocyanine étant décalés de  $\sim 45^\circ$  l'un par rapport à l'autre [40]). Ce n'est pas le cas ici et il est fort probable que la molécule de  $Pc_2Lu$  soit inclinée d'un angle  $\alpha$  par rapport à la surface de silicium.

Ainsi, le plateau inférieur pourra-t-il interagir par ses deux azotes latéraux pour for-

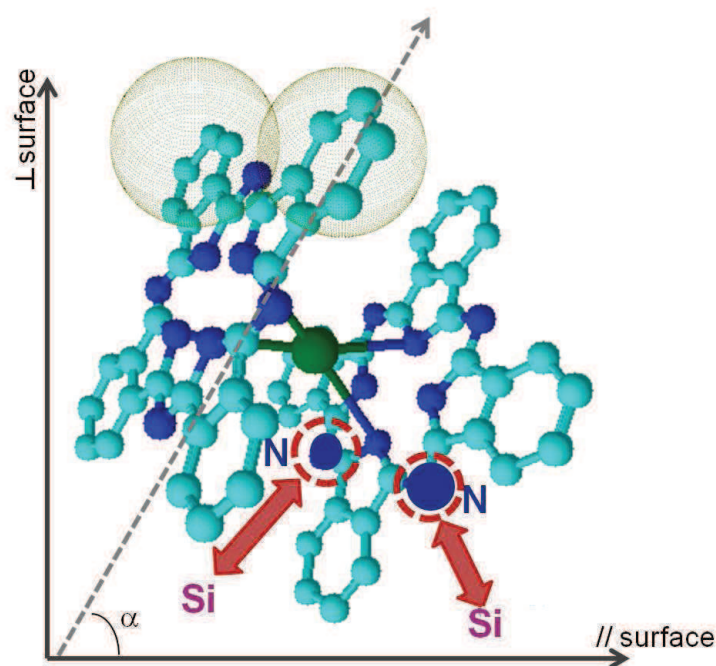


FIGURE 4.3 – Schéma d'adsorption de la molécule de  $Pc_2Lu$  dans la configuration A, inclinée d'un angle  $\alpha$  par rapport à la surface de silicium avec formation de deux liaisons N-Si.

mer la liaison N-Si tandis que le plateau supérieur sera visible en STM tel que présenté schématiquement sur la figure 4.3. Les nuages électroniques  $\pi$  délocalisés des cycles benzéniques, observés comme des protusions brillantes sur les images STM, sont représentés sur la figure 4.3 par des sphères grises.

Une telle réaction de type acide/base de Lewis est compatible avec la formation d'une autre réaction chimique. En effet, il a déjà été observé que la formation d'une liaison dative peut jouer le rôle de précurseur lors d'une réaction plus complexe, comme pour la molécule d'eau  $H_2O$  adsorbée sur la surface de silicium (100)-2x1 [79].

Bien que de nombreux indices tendent à confirmer l'hypothèse d'une adsorption de molécules de  $Pc_2Lu$  par les atomes d'azote, une seconde possibilité de réaction, de type péricyclique, existe.

- Réaction de type péricyclique : la cycloaddition

Comme nous l'avons vu précédemment, c'est le caractère  $\pi$  de la liaison entre les deux silicium d'un même dimère qui nous laisse envisager une réaction de cycloaddition péricyclique. Celle-ci se définit comme un mécanisme réactionnel concerté (rupture et formation simultanées de liaisons de type  $\sigma$ ) pour former un produit cyclique. On suppose alors ici que la

molécule de  $Pc_2Lu$  peut former un produit cyclique avec le dimère de silicium, ce qui va diminuer la multiplicité des ses liaisons insaturées tel que schématisé sur la figure 4.4 [65].

Sur la figure 4.4, deux mécanismes (1) et (2) de cycloaddition sont schématisés comme l'ont proposé Saedi et al. [109] lors d'une étude sur la molécule de  $PcCu$  déposée sur une surface de Ge(001) modifiée. La molécule de  $PcCu$  est observée plutôt à plat dans leurs images STM et la réaction (2) est proposée. Dans le cas de la molécule de  $Pc_2Lu$  déposée plutôt perpendiculairement à la surface (légère inclinaison de la molécule), les deux géométries semblent possibles et cela nécessiterait des calculs ab initio pour déterminer laquelle des deux réactions 1 et 2 est la plus énergétiquement favorable.

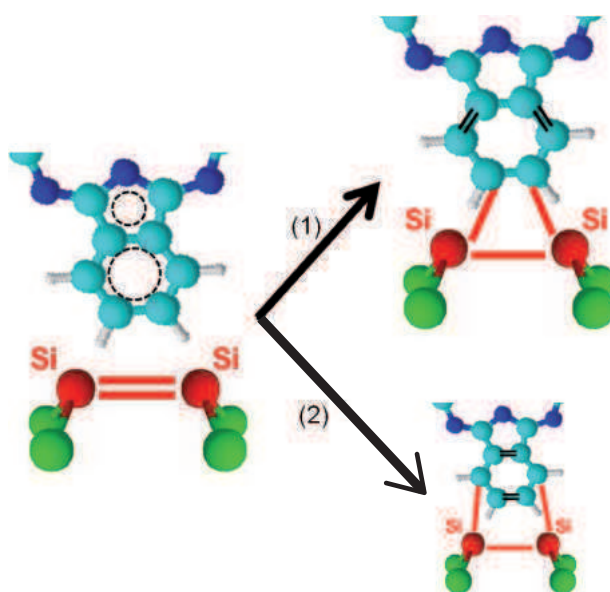


FIGURE 4.4 – Schéma d'adsorption d'un des cycles benzéniques de la molécule de  $Pc_2Lu$  dans la configuration A selon la réaction de cycloaddition. Deux mécanismes (1 et 2) sont proposés correspondant à l'adsorption par des atomes de carbone différents.

#### 4.1.1.2 Molécules de $Pc_2Lu$ à saturation

La figure 4.5 présente une image STM des molécules pour un recouvrement plus important. Nous avons effectué ici un dépôt de 5 secondes supplémentaires sur la surface précédemment étudiée. Le creuset est cette fois chauffé à 305 °C et la pression pendant le dépôt atteint  $1,5 \cdot 10^{-8}$  mbar.

Le dépôt est ici supérieur à la monocouche. Nous pouvons constater qu'il n'y a pas d'organisation évidente pour un recouvrement total de la surface. Cependant, on distingue quand

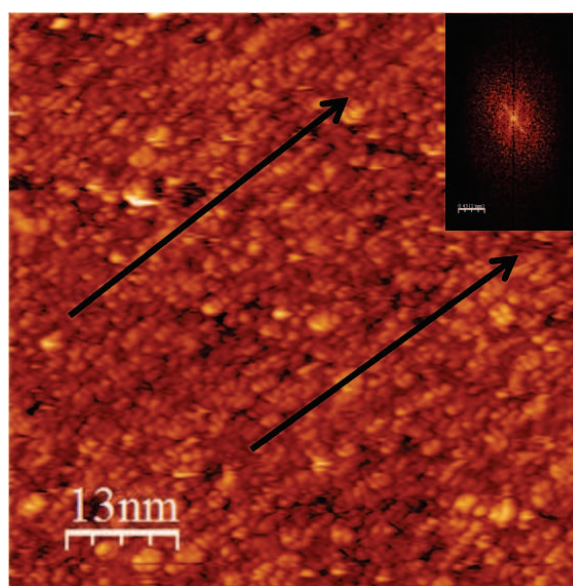


FIGURE 4.5 – Image STM  $66 \times 67 \text{ nm}^2$  des états pleins d’une surface de silicium  $Si(100)\text{-}2 \times 1$  vicinale  $4^\circ$  recouverte de molécules de  $Pc_2Lu$  ( $>1ML$ ) à  $T_{amb}$  :  $I = 100 \text{ pA}$ ,  $V = -2 \text{ V}$ . En insert, la transformée de Fourier de l’image STM.

même que les molécules se structurent encore faiblement en suivant la direction des marches, comme indiqué par les flèches noires sur la figure 4.5. Ceci est confirmé par la transformée de Fourier de l’image sur laquelle une orientation privilégiée des maxima d’intensité est visible et indique une organisation structurale des molécules déposées. Ainsi, dès les premiers stades de la croissance, la présence de marches influence notablement l’organisation des molécules.

Des informations complémentaires sur la géométrie des molécules peuvent également être obtenues en utilisant la technique NEXAFS. Je présente ici les résultats expérimentaux dans lesquels j’ai été fortement impliquée et qui ont été réalisés au synchrotron MAX-Lab, dans le cadre de la thèse de I. Biderman. Des spectres NEXAFS N 1s ont été enregistrés pour une épaisseur de film de  $Pc_2Lu$ , déposées sur la surface de  $Si(100)\text{-}2 \times 1$  vicinale propre, inférieure à la monocouche et sont présentés sur la figure 4.6. Le spectre de gauche a été mesuré avec une polarisation incidente des rayons X perpendiculaire à la surface alors que la polarisation utilisée est parallèle à la surface sur le spectre de droite. Chaque spectre a été normalisé et calibré par I. Biderman en suivant la procédure déjà décrite dans le chapitre 1. Je présente ici les principaux résultats obtenus.

Pour une polarisation du champ électrique normale à la surface, le spectre NEXAFS présente quatre structures fines notées A, B, C et D sur la figure 4.6 qui sont traditionnellement associées à des transitions entre le niveau électronique 1s de l’azote et des orbitales

électroniques vides ayant un caractère  $\pi^*$  pour les bisphtalocyanines. La structure plus large qui apparaît à plus haute énergie (vers 410 eV) correspond à des transitions vers les orbitales vides ayant un caractère  $\sigma^*$ . On remarque que lorsque le champ incident est perpendiculaire à la surface alors les transitions de type  $\pi^*$  sont plus intenses que celles ayant un caractère  $\sigma^*$  [103]. Ce dichroïsme indique que les molécules sont plutôt orientées à plat sur la surface. Cela peut paraître en contradiction avec l'observation par STM où la majorité des molécules sont plutôt perpendiculaires à la surface pour un très faible taux de couverture. L'épaisseur du film a été ici estimée à environ 0,8 monocouche, en s'appuyant sur les mesures XPS enregistrées sur les niveaux électroniques de l'azote 1s et du silicium 2p. Ainsi, pour ce taux de couverture, les molécules commencent à former une couche dans laquelle leur inclinaison vis-à-vis de la surface est variable comme illustré sur le schéma de la figure 4.6. On observe qu'en moyenne il y a plus de molécules plutôt à plat que debout pour cette épaisseur. Sur le spectre NEXAFS enregistré pour une polarisation incidente parallèle à la surface, on peut voir une structure supplémentaire, notée E, à 399,5 eV. Cette structure est également présente sur le spectre de gauche mais apparaît comme un épaulement de la structure principale A. Cette structure additionnelle peut être attribuée à une liaison Si-N ne présentant pas un fort dichroïsme, c'est-à-dire soit une orientation proche de 45°, soit une orientation moyennée entre la parallèle et la normale à la surface. De plus, elle apparaît à une énergie similaire aux transitions NEXAFS dues à des liaisons Si-N de molécules nitrées [23].

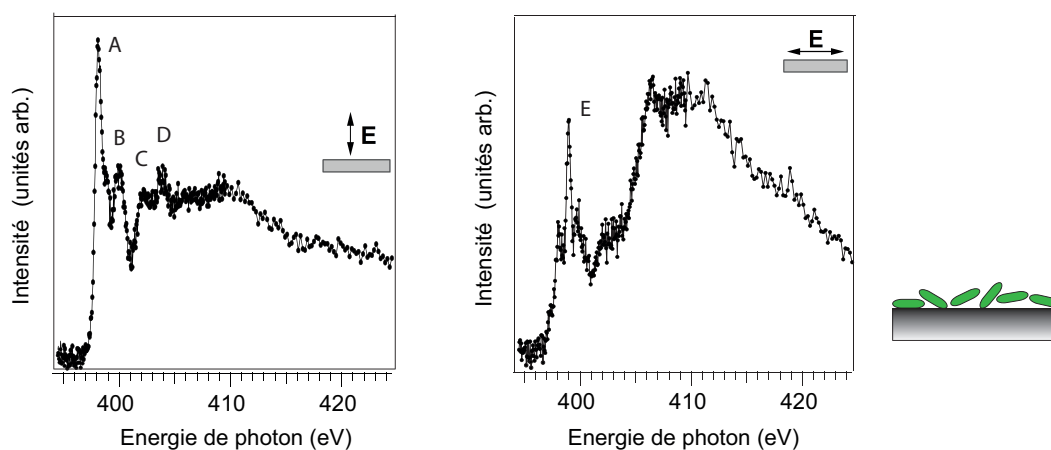


FIGURE 4.6 – Spectres NEXAFS au seuil 1s de l'azote pour une épaisseur inférieure à la monocouche, à gauche polarisation incidente perpendiculaire à la surface, à droite polarisation parallèle à la surface.

L'information importante que donnent ces spectres est que pour de faibles épaisseurs

inférieures à la monocouche ils présentent une structure additionnelle qui n'est pas présente sur les films de plus grande épaisseur (voir discussion suivante). Ces spectres indiquent aussi qu'il existe des liaisons entre la surface de silicium et les atomes d'azote de la molécule de bisphtalocyanine.

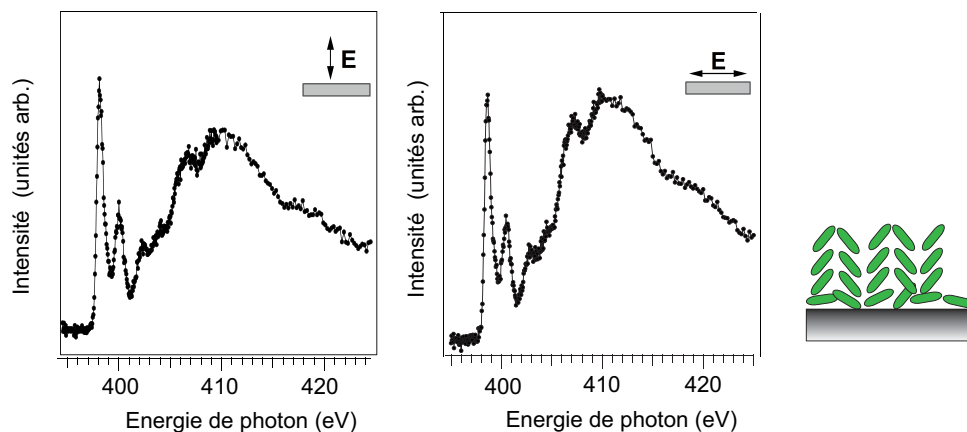


FIGURE 4.7 – Spectres NEXAFS au seuil  $1s$  de l'azote pour une épaisseur d'environ 6 monocouches, à gauche polarisation incidente perpendiculaire à la surface, à droite polarisation parallèle à la surface.

Lorsque l'on augmente l'épaisseur des films jusqu'à environ 6 monocouches, on obtient les spectres NEXAFS présentés sur la figure 4.7 avec les deux polarisations incidentes, parallèle et perpendiculaire à la surface. Les deux spectres sont très similaires et présentent un faible dichroïsme indiquant que l'orientation moyenne des molécules dans le film est proche de  $45^\circ$ . On voit également que la structure supplémentaire a disparu ce qui démontre bien qu'elle est associée à une interaction entre le substrat de silicium et les molécules de  $PC_2Lu$ .

#### 4.1.1.3 Réponse optique - De la molécule isolée à la monocouche

Le figure 4.8 présente les spectres SRDS successifs (pour les faibles énergies) obtenus lors du dépôt des molécules de  $PC_2Lu$  sur Si(100)-2x1 propre vicinal pour des épaisseurs allant des molécules isolées à la saturation de la surface (inférieures à deux monocouches).

On observe la bande Q caractéristique des molécules de phtalocyanines et centrée à 1,85 eV. Elle est décalée vers le rouge par rapport à la position de la bande pour des molécules isolées en solution (1,88 eV) ce qui a déjà été observé pour la molécule  $PcH_2$  lors du passage de la molécule en solution à l'état solide [44]. On ne note pas la présence d'autres structures qui serait une indication de la dissociation de la molécule. On remarque que cette transition



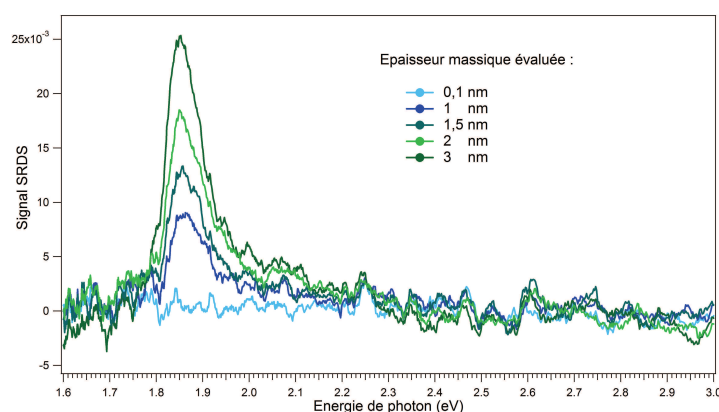


FIGURE 4.8 – Spectres SRDS successifs obtenus au cours du dépôt de  $Pc_2Lu$  sur Si(100)-2x1 vicinal propre pour des épaisseurs inférieures à deux monocouches.

est bien symétrique et correspond à la réponse optique des molécules isolées. Les molécules sont chimisorbées et il n'y a pas encore formation d'agrégats. Les molécules étant plutôt perpendiculaires au substrat, on suppose que l'épaisseur massique pour une monocouche est  $\leq 2$  nm. Ainsi, à partir de 2 nm, la surface est donc saturée.

## 4.1.2 Croissance et propriétés optiques des films formés

### 4.1.2.1 Suivi en SRDS : étapes de croissance

#### Spectre SRDS général

La figure 4.9 présente les spectres SRDS successifs obtenus en temps réel lors du dépôt de  $Pc_2Lu$  sur Si(100)-2x1 propre vicinal à  $T_{amb}$ . La durée totale du dépôt est de 700 secondes et l'épaisseur finale mesurée ex-situ au profilomètre de  $18 \pm 3$  nm. Grâce à la balance à quartz, nous avons vérifié que le flux moléculaire pendant le dépôt était constant. La pression pendant le dépôt était de  $4,4 \cdot 10^{-9}$  mbar dans le bâti d'évaporation moléculaire. Les spectres SRDS sont mesurés pour différentes épaisseurs et donnés pour une gamme d'énergie allant de 1,5 eV à 5 eV.

On observe sur la figure plusieurs structures correspondant aux transitions optiques caractéristiques des  $Pc_2Lu$ . Les différentes transitions observées dans les spectres de SRDS sont en accord avec les transitions théoriques calculées et expérimentales obtenues par différents auteurs [68, 73, 96, 130] et décrites dans le chapitre 2. Cependant, il faut être vigilant quant aux légères différences pouvant être constatées suivant les conditions expérimentales utilisées puisque les molécules de  $Pc_2Lu$  présentent des réponses optiques différentes suivant qu'elles



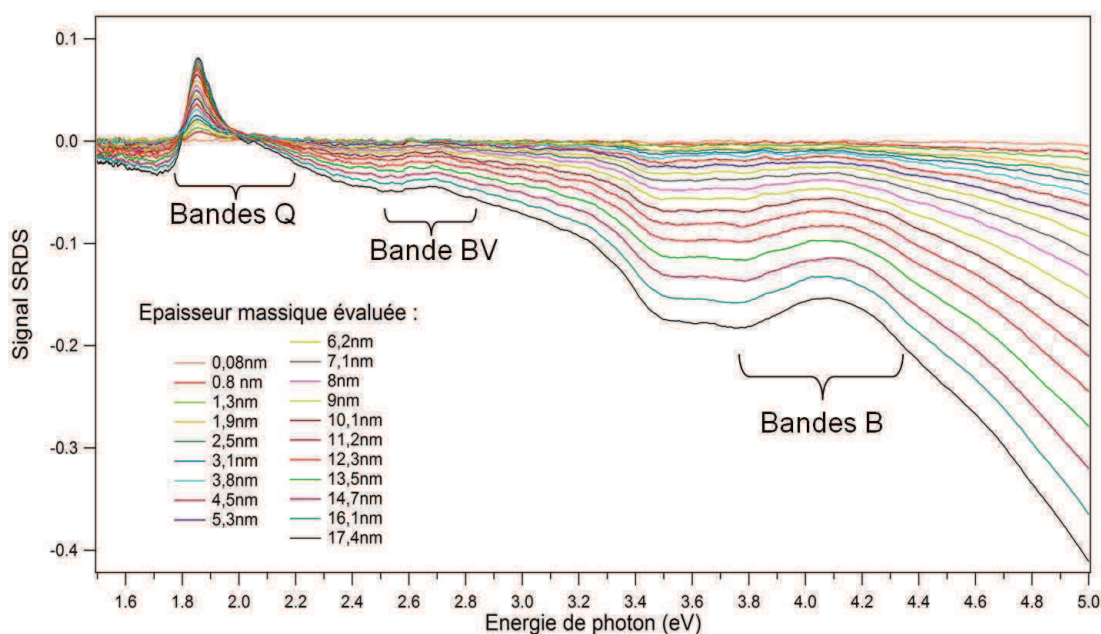


FIGURE 4.9 – Spectres SRDS successifs obtenus au cours du dépôt de  $Pc_2Lu$  sur  $Si(100)-2 \times 1$  vicinal propre.

sont isolées, associées en agrégats, ou cristallisées, et ce, en solution ou en dépôt solide.

Comme on peut l'observer sur la figure 4.9, le spectre d'absorption des  $Pc_2Lu$  présente les trois structures principales Q, BV et B d'intensités respectives à 1,85 eV, 2,7 eV et 4 eV. Ces pics sont attribués à des transitions électroniques connues entre les niveaux HOMO, SOMO et LUMO (Cf. chapitre 2). La bande Q, centrée autour de 1,85 eV, est la principale transition optique caractéristique des molécules de phtalocyanines et elle est suivie d'un épaulement autour de 2,05 eV. La présence de la bande BV positionnée à 2,7 eV confirme la nature spécifique de  $Pc_2Lu$  puisque la transition optique associée est attribuée à la transition électronique d'un niveau profond (HOMO-2) vers le niveau semi-occupé (SOMO) [96, 130]. On la retrouve dans tous nos films moléculaires de bisphthalocyanines qui sont suffisamment épais pour que la bande soit visible. De plus, la présence de cette transition confirme le caractère neutre des molécules déposées [71].

Au cours du dépôt, on observe que pour les différentes épaisseurs, les spectres ont sensiblement la même forme. Cependant, et comme il sera montré par la suite, la bande Q fait apparaître des changements importants dans l'allure des spectres SRDS qui est modifiée de façon importante au cours du dépôt de molécules à  $T_{amb}$ . Cette évolution des spectres rend compte de deux modes différents de croissance des films de  $Pc_2Lu$  qui seront discutés par la

suite.

Avant de discuter la structure des films, la diminution de la réflectivité, notamment à haute énergie pour des dépôts de plus en plus grands, doit être étudiée.

### **Diminution de la réflectivité au cours du dépôt**

Lorsque l'épaisseur du film augmente, on remarque une diminution surprenante de la réflectivité sur le signal SRDS qui est observée à partir d'un dépôt de  $\sim 6$  nm d'épaisseur. Le phénomène est reproductible sur tous les échantillons étudiés et nous avons pu vérifier qu'il n'est pas simplement dû aux faibles mouvements mécaniques du dispositif expérimental pouvant créer une dérive du spectre ni à un échauffement du système par l'évaporateur proche. Déjà démontré par McIntyre et Aspnes [90], la diminution de réflectivité observée est en fait due à la présence d'une couche organique faiblement absorbante déposée sur un substrat d'indice optique plus élevé présentant une forte réflectivité sur la gamme d'énergie étudiée allant de 45% à 1,5 eV jusqu'à 70% à 4 eV.

#### *Simulation*

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé la réflectivité du film de  $Pc_2Lu$  sur le substrat de silicium grâce à un programme commercial (Film Wizard) utilisant le modèle des trois couches avec les équations de Fresnel présentées dans le chapitre 1. Rappelons que la formule approchée présentée au chapitre 1 montre que la réflectivité différentielle mesurée en SRDS est un mélange des constantes diélectriques du substrat et de la couche formée. Cette équation nous permet de voir le lien qui existe entre les constantes optiques et l'épaisseur du film : les simulations sont présentées sur la figure 4.10. La fonction diélectrique du silicium est celle couramment utilisée, et mesurée dans les années 80 par Aspnes [9]. Les constantes diélectriques  $n$  et  $\kappa$  des molécules de  $Pc_2Lu$  ont été obtenues par des expériences d'ellipsométrie réalisées sur une couche épaisse (150 nm) de molécules déposées sur le silicium oxydé par sa couche native et les résultats obtenus pour différents angles ont été interprétés par le logiciel WVASE32 associé. Les résultats obtenus en ellipsométrie sont présentés dans le chapitre 3.

On reconnaît sur la figure 4.10 l'allure générale des spectres SRDS et la diminution de réflectivité pour des épaisseurs de film croissantes. Par comparaison, le spectre expérimental d'un film de 10 nm est présenté. On remarque que les intensités calculées sont plus faibles que dans nos expériences car la fonction diélectrique des molécules de  $Pc_2Lu$  est extraite de films obtenus par évaporation à Clermont-Ferrand par J. Brunet dans des conditions d'évaporation

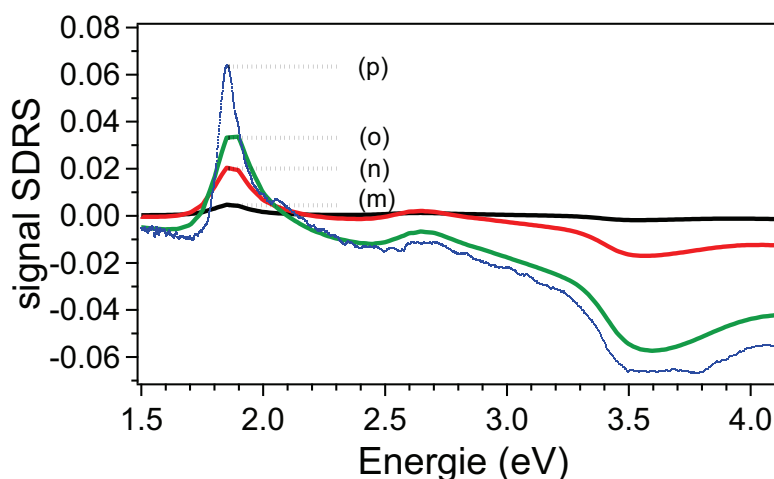


FIGURE 4.10 – Spectres SRDS calculés pour un film de  $Pc_2Lu$  homogène de : (m) 1 nm ; (n) 5 nm et (o) 10 nm et (p) le spectre expérimental sur un film de 10 nm.

différentes (pression dans la chambre lors de l'évaporation de l'ordre de quelque  $10^{-5}$  mbar). Il n'a pas été possible de mesurer des films de quelques nanomètres d'épaisseur par ellipsométrie.

Les simulations, en très bon accord avec l'expérience, confirment ainsi l'origine de la diminution de réflectivité qui est due à la présence d'une couche organique sur un substrat dont la réflectivité ne peut pas être négligée.

### Cinétique du signal SRDS

La figure 4.11 présente, en fonction du temps de dépôt, le suivi des intensités des spectres à différentes énergies. On constate qu'à ces énergies, l'évolution du signal SRDS présente une rupture de pente pour un temps de dépôt de  $\sim 200$  secondes.

Le temps de dépôt de 200 secondes correspond à une épaisseur de  $\sim 5$  nm. Et dans l'hypothèse où les molécules se déposent plutôt perpendiculairement à la surface (hypothèse déduite des images STM pour des dépôts largement inférieurs à la monocouche), on peut considérer qu'une épaisseur de 5 nm correspond à un recouvrement d'environ deux monocouches. On constate que la diminution de réflectivité de la surface s'accélère à partir de cette épaisseur. Or, comme déjà mentionné, la chute de réflectivité est directement liée à l'indice optique de la couche de  $Pc_2Lu$ , et plus l'indice optique de la couche est faible, plus le fond continu dont les structures émergent s'affaisse. La rupture de pente que nous observons ici montre alors que le film de  $Pc_2Lu$  se forme en deux étapes distinctes avec un indice optique plus faible lors de la seconde étape de croissance que lors de la première. Ceci indique que la

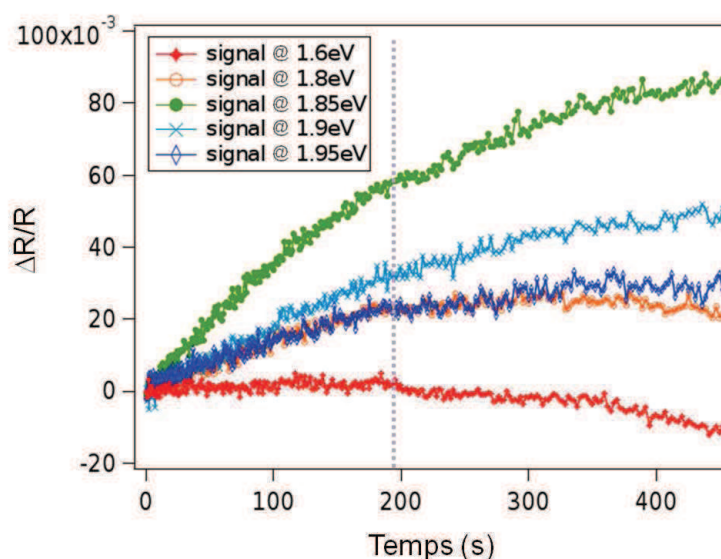


FIGURE 4.11 – Suivi du signal SRDS à 1.6 eV, 1.8 eV, 1.85 eV, 1.9 eV et 1.95 eV en fonction du temps de dépôt du film de  $Pc_2Lu$  déposé sur Si(100)-2x1 vicinal propre.

densité du film déposé lors de la seconde étape de croissance sera plus faible.

### Croissance structurale des $Pc_2Lu$ - Etapes de croissance

La bande Q constitue la bande d'absorption principale des  $Pc_2Lu$  et afin d'examiner son évolution avec plus de précision, nous avons effectué un zoom sur la gamme d'énergie concernée. Sur la figure 4.12, les spectres ont été décalés jusqu'à annulation de l'anisotropie à 1,5 eV afin d'observer distinctement l'évolution des structures à 1,85 eV et 2,05 eV qui nous intéresse sans être gêné par l'affaissement général de la réflectivité. Tout d'abord, un décalage en énergie de la structure Q est observé lorsque l'épaisseur du film augmente. La position du pic se décale rapidement vers le rouge jusqu'à ce que le film atteigne 5 nm d'épaisseur, puis se décale plus lentement vers le bleu pour de plus grandes épaisseurs. Nous identifierons cette épaisseur de 5 nm comme étant la transition entre deux des trois étapes distinctes de croissance (déjà supposées dans le paragraphe précédant) lors de la structuration des films de  $Pc_2Lu$ .

#### *1ère étape de croissance : de la molécule individuelle à la monocouche*

Lors de la première étape de croissance, les molécules sont isolées et comme déjà vu précédemment, le spectre SRDS reste symétrique jusqu'à la saturation de la surface (Cf. figure 4.8). On n'observe pas ou peu de transitions vibrationnelles de la bande Q car les molécules sont adsorbées sur la surface par chimisorption. En effet les molécules sont liées à

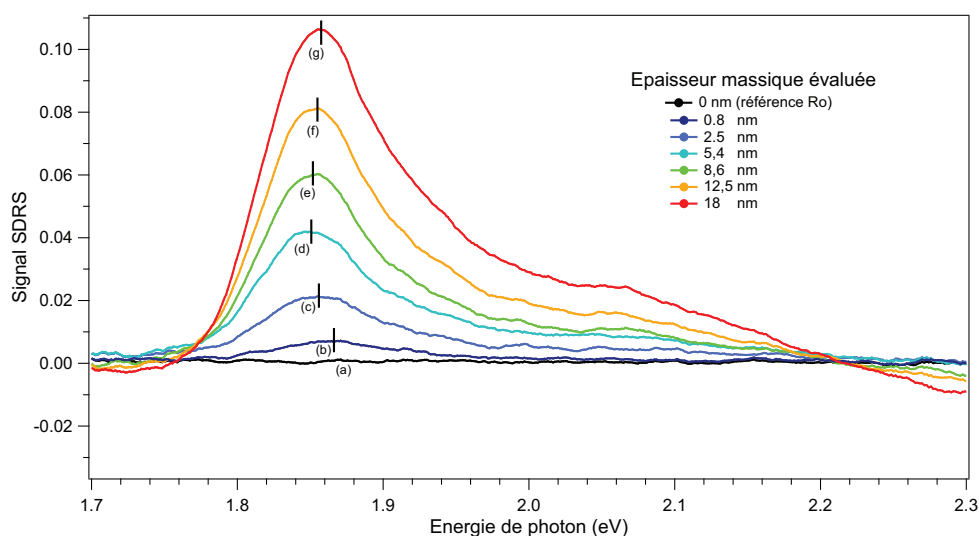


FIGURE 4.12 – Spectres SRDS pour des épaisseurs allant de 0.8 nm à 18 nm centrés sur la bande principale  $Q$  : (a) 0 nm ; (b) 0.8 nm ; (c) 2.5 nm ; (d) 5.4 nm ; (e) 8.6 nm ; (f) 12.5 nm et (g) 18 nm.

la surface par des liaisons chimiques (liaisons covalentes, et dans notre cas, plus spécifiquement des liaisons datives) et l'énergie mise en jeu est très grande comparée à l'énergie de physisorption (typiquement 10 fois supérieure). Les molécules auront alors peu de degrés de liberté et une probabilité de transitions vibrationnelles très faible. La saturation de la surface, dans le cas d'une monocouche de molécules quasi-perpendiculaires à la surface, est réalisée pour une épaisseur  $\sim 2$  nm.

#### 2ème étape de croissance : début d'agrégation

Dans l'hypothèse où les molécules se déposent plutôt inclinées sur la surface (hypothèse déduite des images STM et des mesures NEXAFS), on peut considérer qu'une épaisseur de 5 nm correspond à un recouvrement d'environ deux monocouches. Un décalage vers le rouge de 15 meV (1,866 eV à 1,85 eV) est observé sur la bande  $Q$  jusqu'à la formation de deux monocouches de  $PC_2Lu$  sur le substrat (Cf. figure 4.13). De 0 à 2 nm d'épaisseur, le décalage est quasi-inexistant (1ère étape de croissance) et s'accélère entre 2 et 5 nm. Un décalage similaire de 20 meV pour un faible taux de recouvrement a déjà été mis en évidence dans le cas de molécules organiques de PTCDA déposées sur un substrat de mica [102]. En utilisant la théorie des milieux effectifs dans le cas de particules anisotropes (Cf. chapitre 1), les auteurs ont pu reproduire le décalage vers le rouge de la structure principale, également observé dans ce système.

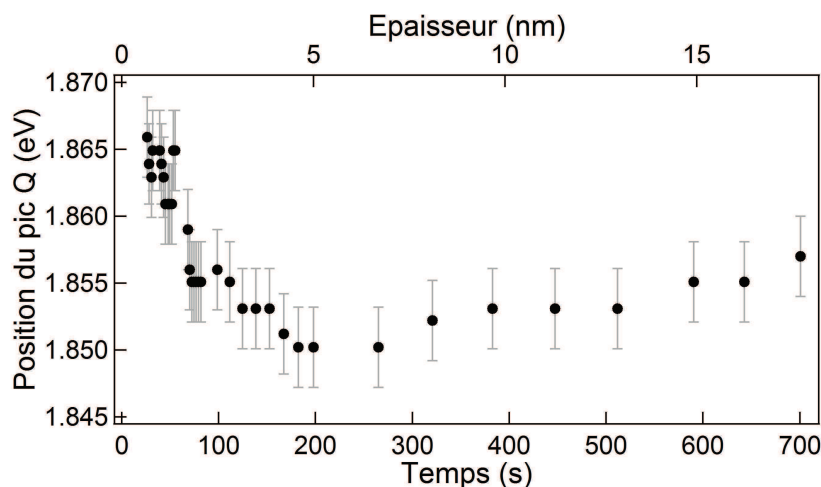


FIGURE 4.13 – Evolution de la position de la bande  $Q$  en fonction de l'épaisseur et du temps de dépôt.

Proehl et al. [102] ont ainsi modélisé une croissance caractérisée par la formation d'agré-gats de 5 nm avant même le recouvrement complet de la première couche.

Afin de vérifier cette hypothèse de croissance, des mesures STM pour un film de  $Pc_2Lu$  obtenu après saturation ont été effectuées. L'image STM d'un tel échantillon est présentée sur la figure 4.14 et confirme l'hypothèse de croissance établie. On observe des agrégats imagés par des protusions brillantes, de taille assez homogène et dont le diamètre est du même ordre de grandeur que proposé par Proehl et al.

Sur l'image STM de la figure 4.14, on constate que le diamètre des agrégats est plutôt de 4 nm avec une hauteur estimée à environ 8 nm. La hauteur est en effet difficile à estimer car la couche de mouillage sur laquelle sont posés les agrégats n'est pas parfaitement ho-mogène. Ainsi, on observe que les cristallites forment des disques aplatis dont le facteur de dépolari-sation est estimé à 0,15 environ dans le plan de la surface. A titre indicatif, le calcul dans le modèle Maxwell-Garnett anisotrope exposé au chapitre 1 donne un décalage de 25 meV entre le cas d'une sphère et le cas de particules présentant un facteur de dépolari-sation de 0,15. Le décalage calculé ici est surestimé du fait que l'on ne connaît pas la forme initiale des particules.

Le type de croissance observé sur les images STM exclut le mode de croissance Franck-van der Merwe selon lequel la croissance s'effectue couche par couche. Sur l'image 4.14, on observe une couche saturée sous les agrégats formés, et l'on distingue clairement quelques molécules de  $Pc_2Lu$ . Sur une surface très réactive telle que la surface de silicium propre, la



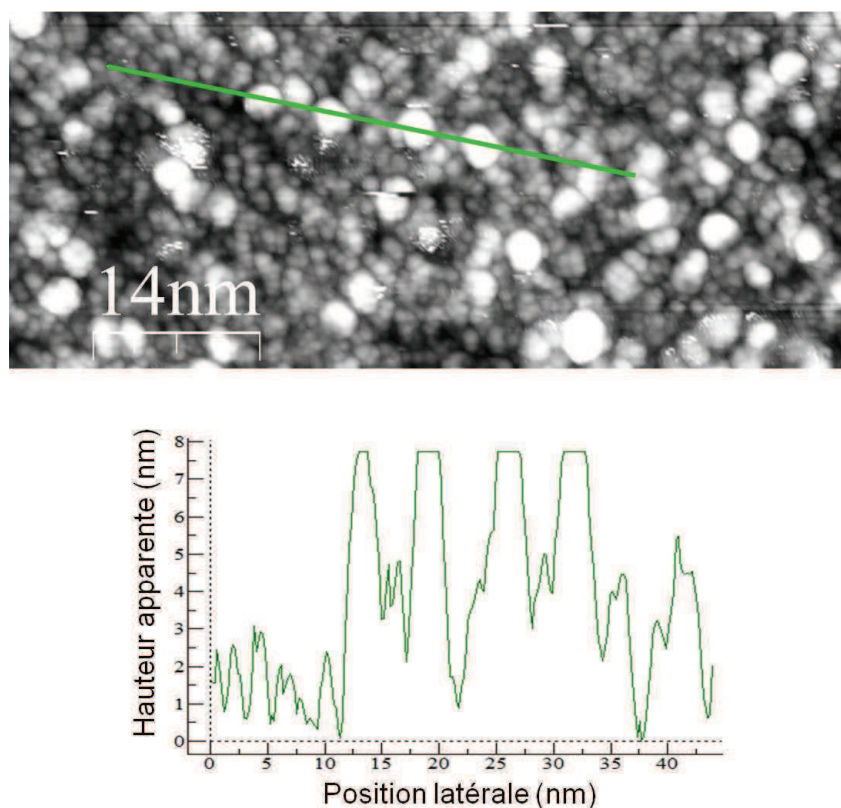


FIGURE 4.14 – Image STM obtenue pour un dépôt de  $\sim 5$  nm de  $Pc_2Lu$  sur silicium  $Si(100)-2 \times 1$  vicinale  $4^\circ$  propre à  $T_{amb}$  :  $I = 80$  pA,  $V = -2,3$  V et profil associé à l'image.

chimisorption des molécules entraîne statistiquement la formation d'une première couche de mouillage. Ensuite, des interactions plus faibles entre molécules (intermoléculaires type Van der Waals) ont lieu pour former des architectures plus ou moins complexes suivant la nature des molécules.

Une architecture possible est la formation d'agrégats J ou H, compatibles avec les structures de phase  $\alpha$  ou  $\beta$  observées pour les molécules de phtalocyanines (Cf. figure 4.15) [136]. Dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , les molécules forment des colonnes et se différencient par leur inclinaison par rapport à l'axe de cette colonne, l'angle par rapport à l'axe de la colonne étant plus grand en phase  $\beta$  qu'en phase  $\alpha$  [99] (Cf. chapitre 2). Le décalage vers le rouge de la bande Q laisse envisager une agrégation de type J et, comme décrit dans le modèle excitonique moléculaire [75], la position de bandes excitoniques sont des signatures de structures particulières. Ce décalage est souvent observé quand il y a un assemblage de molécules inclinées impliquant l'inclinaison des dipôles de transitions et les molécules forment donc des agrégats J, en accord avec la structure en chevron, qui a déjà été observée dans le cas de films



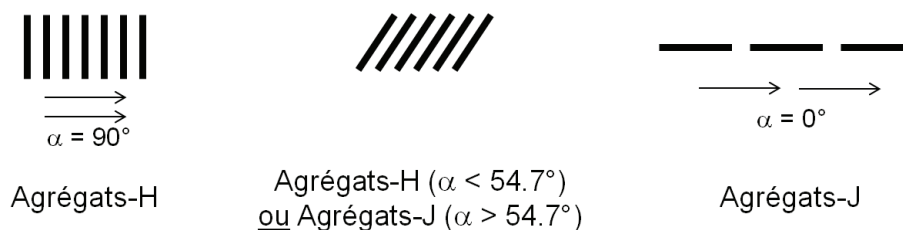


FIGURE 4.15 – Schéma des orientations possibles pour les molécules de  $Pc_2Lu$  au sein des agrégats, ou cristallites, formés.

de  $Pc_2Lu$  plus épais[16]. Rappelons que Agranovich et al. [2] ont également décrit qu'un tel phénomène se produit dans les cristaux moléculaires, le décalage observé étant inversement proportionnel au nombre de molécules composant l'agrégat (Cf. modèle décrit dans le chapitre 3, lors d'un dépôt de molécules sur la surface de silicium oxydé).

### 3eme étape : Cristallisation des molécules

L'intensité du pic le plus intense de la bande Q, à 1,85eV, augmente toujours avec l'épaisseur et correspond à la première transition  $\pi - \pi^*$  du macrocycle. Les bandes de plus faible intensité situées entre 1,94eV et 2,25eV apparaissent à une énergie correspondant aux structures vibroniques Qvib de la bande Q [68, 130]. On remarque que ce pic à 2,05eV croît de manière significative à partir de 5 nm et cette dernière étape se caractérise principalement par l'apparition et l'évolution de cette structure.

La présence de ce nouveau pic à 2,05 eV peut s'expliquer comme des états vibrationnels de la bande Q qui apparaissent du fait de la cristallisation des molécules, tel qu'observé en AFM (Cf. figure 4.16). Les cristallites sont de plus en plus gros lorsqu'on augmente l'épaisseur du film. En effet, les molécules sont liées par des liaisons faibles (de type Van der Waals) au sein des cristallites ce qui permet aux molécules d'accéder à leurs états de rotation/translation qui étaient absents lorsque les molécules étaient chimisorbées sur la surface (1ère étape de croissance) puis très peu accessibles jusque 5 nm (2ème étape de croissance). Ces structures vibrationnelles sont généralement très élargies dans les films préparés par évaporation du fait du désordre important alors qu'elles sont clairement observables dans le cas de films de Langmuir de phtalocyanines possédant un ordre à grande distance [35].

Il est connu que le modèle excitonique, introduit par Davydov [39], permet l'interprétation des principales caractéristiques spectrales des cristaux moléculaires. Il se traduit ici par un

dédoublément de la structure principale qui aboutit à l'apparition d'une seconde structure à 2,05 eV. Nous avons bien constaté sur les images AFM que l'élaboration de films plus épais que 5 nm conduit à la formation de cristallites moléculaires, dont le diamètre augmente avec l'épaisseur. Par ailleurs, la position de la transition excitonique dépend du nombre de molécules composant l'agrégat, ou plus exactement du nombre de voisins qui n'ont pas de voisins (Cf. figure 3.2 du chapitre 3). En augmentant la taille de l'agrégat, on augmente le nombre de molécules qui ont des voisins. Cette description du déplacement de la transition excitonique a été établie en distinguant, dans la réponse optique d'un agrégat, la contribution des différentes molécules selon leur position au sein de celui-ci [2]. Ainsi, dans l'hypothèse d'agrégats de tailles inhomogènes au fur et à mesure des couches formées, nous observerons une bande Q qui s'élargit avec l'épaisseur.

De même, dans l'hypothèse du dédoublement de Davydov, la différence d'énergie entre les bandes Q et Qvib est de  $\Delta = 2,05 - 1,85 = 0,2$  eV et c'est en accord avec d'autres résultats obtenus pour des bisphthalocyanines [46].

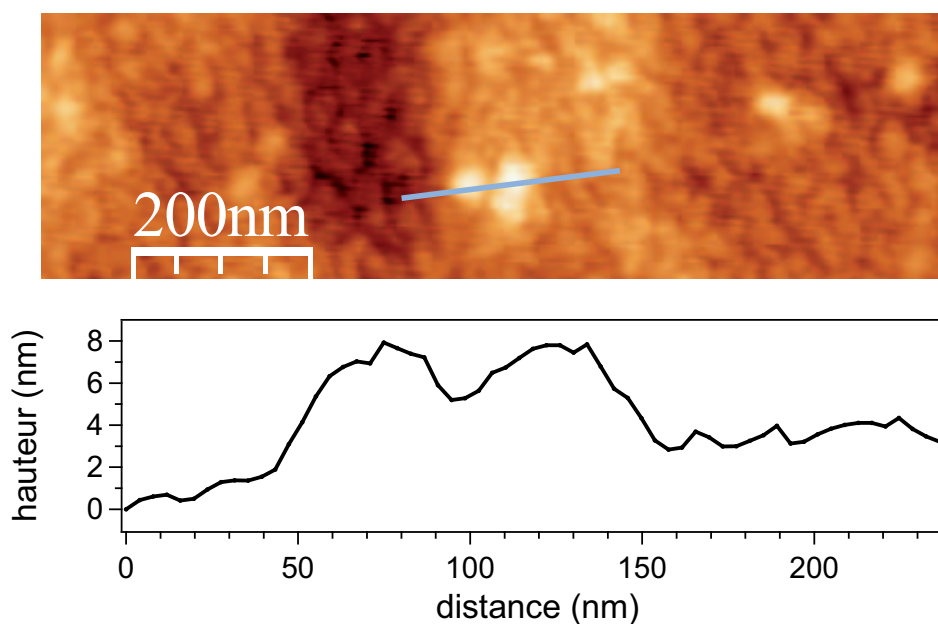


FIGURE 4.16 – Image AFM des cristallites de  $Pc_2Lu$  formés sur la surface de  $Si(100)-2 \times 1$  propre vicinale pour une épaisseur de 30 nm et profil associé à l'image.

Le léger décalage vers le bleu peut être interprété dans le modèle Maxwell-Garnett comme une diminution de l'anisotropie de forme des particules. En effet, nous observons sur l'image AFM des cristallites de 8 nm environ de hauteur, pour une largeur de 25 nm. Le facteur de dépolarisation alors calculé (selon la formule rappelée au chapitre 1) est de 0,18 environ

dans le plan de la surface, ce qui confirme cette interprétation. Rappelons encore que l'AFM surestime la largeur des objets imagés, et que donc, la diminution d'anisotropie est peut-être plus importante.

### Conclusion

La présence des trois bandes Q, BV et B sur le spectre SRDS des films de  $Pc_2Lu$  formés confirme que l'espèce majoritairement évaporée est bien la molécule  $Pc_2Lu$ . Les mesures SRDS nous ont donc permis ici d'identifier trois étapes distinctes dans la croissance des films de  $Pc_2Lu$  sur la surface Si(100)-2x1 vicinale 4° propre à  $T_{amb}$ . Lors de la première étape, les molécules individuelles, se déposent en interagissant fortement avec le substrat jusqu'à saturation de la surface (environ 2 nm) constituant ainsi une couche de mouillage. La seconde étape se caractérise ensuite par l'agrégation des molécules en clusters de 4-5 nm jusqu'à une épaisseur de film d'environ 5 nm. Puis, lors de la troisième étape, les agrégats croissent pour former des cristallites de plus en plus isotropes.

#### 4.1.2.2 Suivi en RAS : organisation des films

La figure 4.17 présente les parties réelles des spectres RAS obtenus avant, puis après dépôt de 1,8 nm de  $Pc_2Lu$  sur la surface de Si(100)-2x1 propre vicinale.

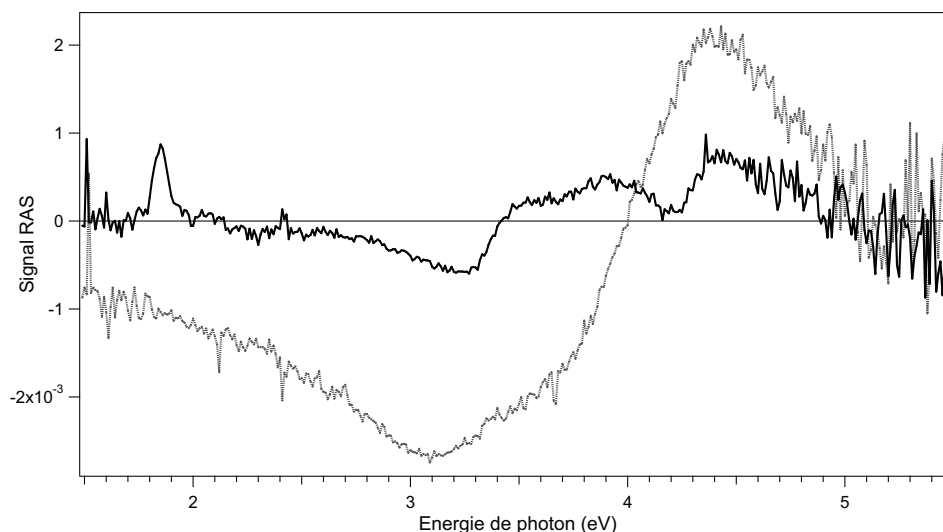


FIGURE 4.17 – Spectre RAS de la surface de silicium propre (trait pointillé, gris) et après dépôt de 1,8 nm de  $Pc_2Lu$  (trait plein, noir).

Avant dépôt, le spectre RAS (trait pointillé sur la figure 4.17) présente les deux struc-

tures attendues, à 3,4 eV et 4,3 eV, correspondant aux points critiques du silicium et sa forme générale est caractéristique de la surface de silicium Si(100)-2x1 propre vicinal 4° (Cf. chapitre 2). L'anisotropie totale de cette surface propre atteint  $4,7 \cdot 10^{-3}$  et nous indique une surface vicinale de haute qualité [132].

Après 1,8 nm de dépôt, on observe sur le spectre RAS la bande Q symétrique et centrée à 1,85 eV, caractéristique des molécules de  $Pc_2Lu$  ainsi qu'une faible bande B située autour de 4 eV. La structure ne présente pas d'épaulement  $Q_{vib}$  ce qui nous informe sur l'absence d'interactions intermoléculaires à ce stade de la croissance. L'amplitude RAS de la bande Q vaut  $0,8 \cdot 10^{-3}$ .

La figure 4.18 présente l'évolution du spectre pour des épaisseurs de 18 nm et 32 nm. On observe les mêmes structures que sur les spectres de SRDS à savoir la bande Q et un large épaulement  $Q_{vib}$  à 2,05 eV ainsi que les bandes BV et B clairement identifiées autour de 2,7 eV et 4 eV respectivement. L'amplitude RAS de la bande Q pour les films de 18 nm et 32 nm vaut respectivement  $8,8 \cdot 10^{-3}$  et  $16,6 \cdot 10^{-3}$ .

On observe très bien sur cette figure l'affaissement du spectre, déjà observé en SRDS, attribué à la diminution de réflectivité du film au cours du dépôt dont les simulations sur le modèle des trois couches ont été présentées dans le paragraphe 4.1.2.1.

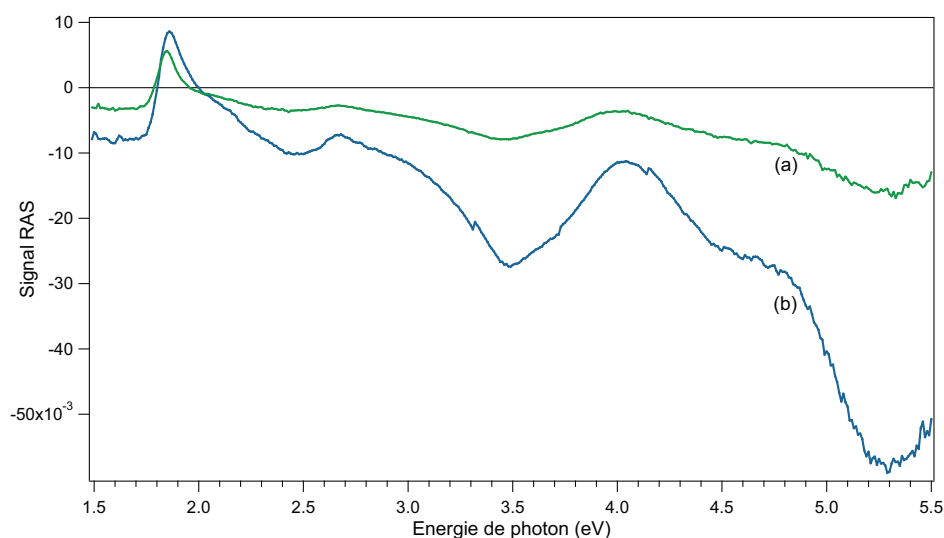


FIGURE 4.18 – Spectre RAS pour un dépôt de  $Pc_2Lu$  de 18 nm (a) et de 32 nm (b).

Egalement observée en SRDS, on constate une augmentation significative de la structure à 2,05 eV ainsi qu'un décalage vers le bleu de la bande Q pour des épaisseurs supérieures à 5 nm (Cf. figure 4.18). L'évolution du spectre RAS en fonction de l'épaisseur du film

suit l'évolution observée sur les spectres SRDS et est compatible avec les hypothèses de croissance proposées précédemment.

La figure 4.19 présente un zoom de la bande Q dont les spectres ont été décalés jusqu'à annulation de l'anisotropie à 1,5 eV afin d'observer distinctement l'évolution des structures à 1,85 eV et 2,05 eV qui nous intéressent.

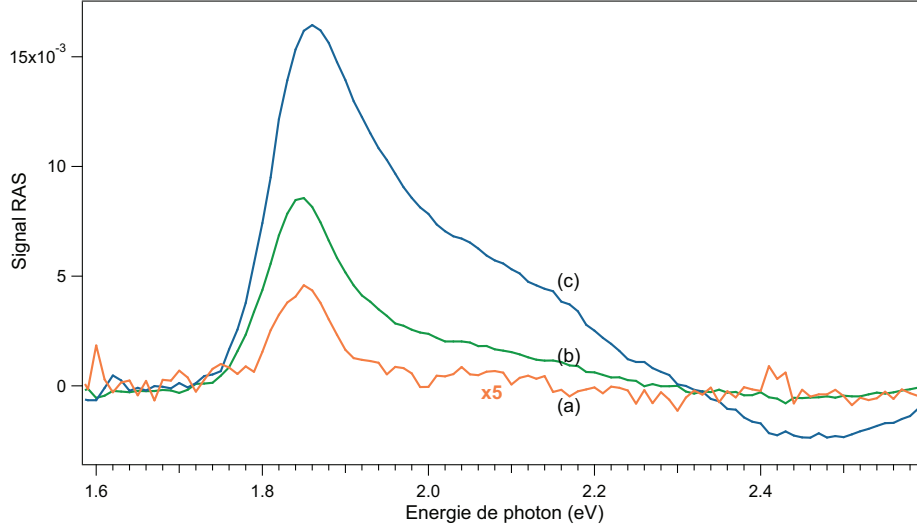


FIGURE 4.19 – Spectres RAS centrés sur la bande Q pour des dépôts de  $Pc_2Lu$  de 1,8 nm (a), 18 nm (b) et 32 nm (c). Pour mieux comparer les spectres, (a) a été multiplié par 5 sur cette figure.

En utilisant la formule du modèle à trois couches développée par McIntyre et Aspnes [90] à partir de la théorie de Fresnel, et étendue à la technique de RAS [37, 41, 116], on rappelle que le signal RAS peut s'exprimer de la manière suivante :

$$Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right) = Re\left(2 \frac{r_{\parallel marches} - r_{\perp marches}}{r_{\parallel marches} + r_{\perp marches}}\right) = \frac{4\pi \cdot d}{\lambda} \left[ \frac{\Delta \tilde{\epsilon}_c}{\tilde{\epsilon}_b - 1} \right] \quad (4.1)$$

Avec  $[\parallel marches]$  et  $[\perp marches]$  étant les deux directions principales de la surface de silicium ;  $d$  représente l'épaisseur de la couche ; les indices  $b$  et  $c$  font référence respectivement au substrat et à la couche moléculaire.

On voit ici que le signal RAS dépend linéairement de l'épaisseur de la couche mais fait également intervenir la différence des fonctions diélectriques de la couche dans deux directions privilégiées. Ainsi, l'anisotropie observée indique que les fonctions diélectriques de la couche de  $Pc_2Lu$  présentent un dichroïsme linéaire qui donne des informations sur la structuration des films. On remarque que les spectres RAS ont la même forme que les spectres

SRDS. On en déduit alors que les fonctions diélectriques de la couche, parallèlement et perpendiculairement aux marches de la surface, présentent les mêmes structures mais avec des amplitudes différentes.

La technique RAS peut également renseigner sur l'orientation des molécules dans la couche. En effet, les transitions optiques correspondant aux bandes Q, BV et B étant positives, cela indique que le dipôle de transition optique moyen associé est parallèle aux marches [37], la réflectivité résultante étant plus grande le long des marches. La molécule de  $PC_2Lu$  individuelle présente une symétrie quatre ( $C_{4v}$  ou  $D_{4d}$ ) et possède deux dipôles de transitions équivalents (Cf. chapitre 2) dans le plan de la molécule. Ainsi, si les molécules se déposent à plat sur la surface, on ne devrait pas mesurer d'anisotropie optique. De même, si les molécules s'orientent de manière aléatoire sur la surface, alors, on ne devrait pas observer d'anisotropie optique. Or, dans notre cas, une anisotropie dans la réflectivité à l'énergie de la bande Q et des autres bandes (BV et B) est mesurée, ce qui signifie, d'une part, que les molécules tendent à s'orienter préférentiellement le long des marches de la surface vicinale, et d'autre part, que les molécules sont inclinées sur la surface, excluant des molécules toutes déposées à plat sur la surface. Des observations similaires ont déjà été faites dans le cas de molécules de  $PcCu$  déposées sur des surfaces vicinales de Si(111) hydrogénées [43], ce qui renforce l'hypothèse que la structuration de la surface influence l'organisation des molécules.

Afin de vérifier que le substrat, et plus particulièrement les marches, orientent préférentiellement le dipôle de transition optique associé aux molécules, des mesures de RAS en faisant varier l'angle azimutal (ou ADRAS) ont été effectuées. Elles sont présentées sur la figure 4.20.

En faisant varier l'angle azimutal  $\varphi$  de l'échantillon, on observe un maxima d'intensité, négatifs et positifs pour les angles  $+45^\circ$  et  $-45^\circ$ , c'est-à-dire lorsque la polarisation incidente est alignée à  $45^\circ$  des marches. C'est ce que l'on attend lorsque les dipôles optiques sont alignés avec les marches. De plus, lorsque la polarisation incidente est parallèle aux marches (ou respectivement perpendiculaire) correspondant à un angle azimutal de  $0^\circ$  (ou respectivement de  $90^\circ$ ), le signal s'annule sur toute la gamme d'énergie. L'intensité du signal (Cf. figure 4.20) varie en  $\cos(2\varphi)$  sur toute la gamme en énergie, ce qui est attendu quand une seule orientation pour les dipôles de transition est présente dans la couche organique.

De plus, pour vérifier que ce sont bien les marches qui orientent la croissance des agrégats, des films ont été élaborés sur deux types d'échantillons : l'un dont l'orientation des marches est tournée de  $90^\circ$  par rapport à l'autre. Le signal obtenu, non présenté dans cette étude, est

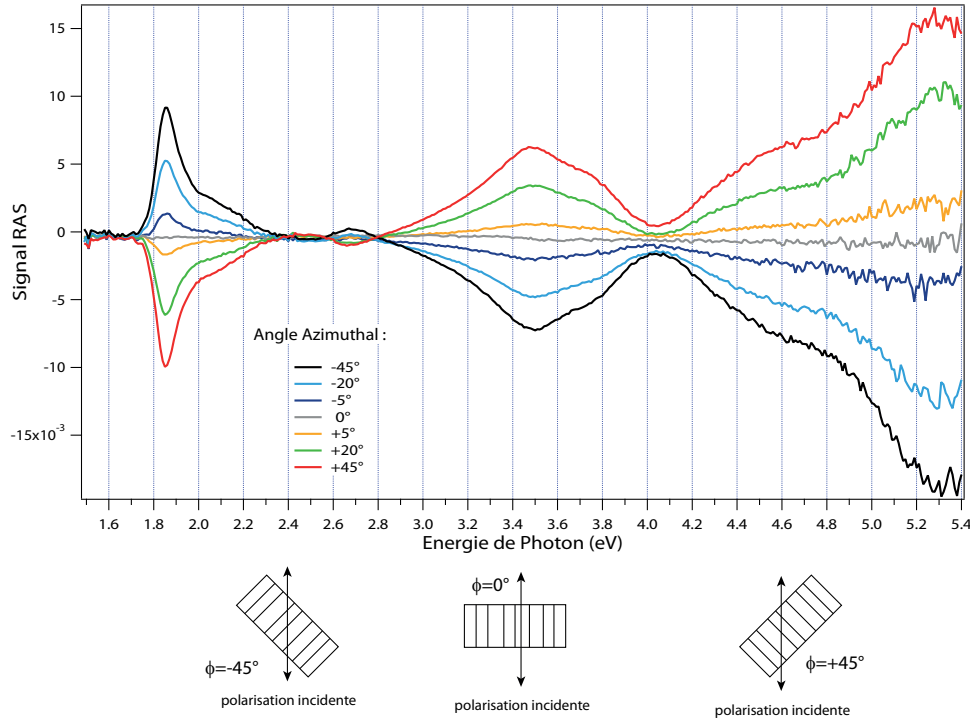


FIGURE 4.20 – Spectres RAS pour différents angles azimutaux  $\varphi$  après dépôt des molécules de  $Pc_2Lu$  sur la surface de silicium.

en effet diamétralement inversé pour toutes les structures et l'alignement des molécules a subi une rotation de  $90^\circ$  tout comme les marches du substrat d'un échantillon à l'autre. On peut dans ce cas exclure un effet d'anisotropie lors de la croissance qui serait dû à l'angle d'incidence des molécules sur la surface induit par l'orientation relative de l'évaporateur et de la surface (Cf. chapitre 1).

On peut alors à présent quantifier le pourcentage d'anisotropie du dipôle optique dans les films afin d'estimer le pourcentage de molécules orientées sur la surface. Cette proportion peut être estimée en utilisant la formule du modèle à trois couches développée dans l'équation 4.1. En effet, si l'on considère que les molécules ont un dipôle de transition aligné le long des marches et que la molécule est parfaitement verticale sur la surface, comme illustré sur la figure 4.21(a), alors seule la réflectivité parallèle aux marches contribuera au signal RAS. En revanche, toutes les molécules participeront au signal SRDS. Dans ce cas, le signal SRDS  $\frac{\Delta R_s}{R_s}$  est relié au signal RAS (Cf. équation 1.7 du chapitre 1) par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \sqrt{2} Re \left( \frac{\Delta r}{r} \right)$$



Le pourcentage d'anisotropie globale du dipôle optique sur la surface, noté  $X$ , peut être estimé à partir de la relation suivante :

$$X = \sqrt{2} \frac{Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right)}{\frac{\Delta R_s}{R_s}} \quad (4.2)$$

On peut essayer de relier l'anisotropie de dipôle optique avec l'orientation des molécules. En effet, si l'on considère que les molécules sont plutôt orientées à un angle proche de 45° sur la surface comme présenté sur la figure 4.21(B), alors la contribution du dipôle optique dans la direction perpendiculaire aux marches sera la projection du dipôle optique sur la surface, ce qui augmentera la contribution du dipôle dans cette direction et diminuera l'anisotropie totale du dipôle. De ce fait, la proportion de molécules participant à l'anisotropie de polarisation de la surface sera plus importante et donc, par la même, l'organisation de la couche sera meilleure. On peut alors faire le calcul du pourcentage de molécules orientées sur la surface pour deux hypothèses de géométries différentes. Ces deux géométries sont schématisées sur la figure 4.21.

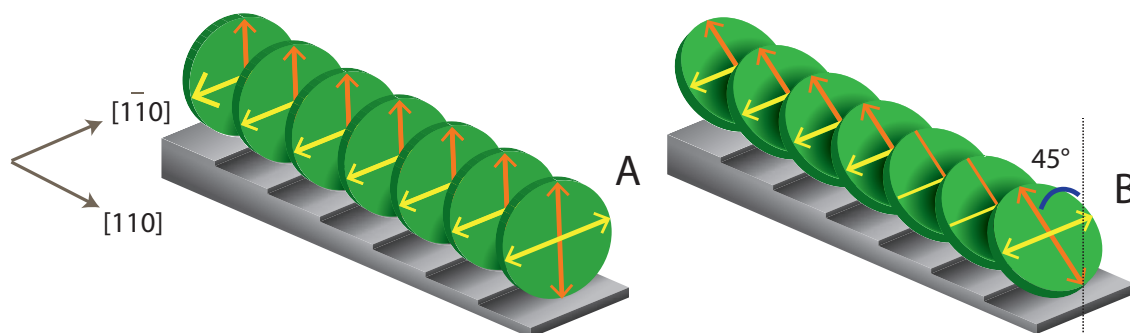


FIGURE 4.21 – Représentation schématique de l'orientation des molécules de Pc<sub>2</sub>Lu perpendiculaires à la surface (A) et orientées à 45° de la surface (B). Les dipôles optiques équivalents sont représentés par des flèches bleues (parallèles aux marches) et rouges (perpendiculaires aux marches).

Les résultats sont reportés dans le tableau 4.1 pour plusieurs épaisseurs de film.

	% de molécules orientées hypothèse (A)	% molécules orientées hypothèse (B)
1.8 nm	9±1	30
18 nm	12±1	41
25 nm	14±1	48

TABLE 4.1 – Pourcentage de molécules orientées sur la surface pour les deux hypothèses de géométrie A et B.

On remarque ici que le pourcentage de molécules orientées semble augmenter avec l'épaisseur du film mais il faut garder à l'esprit que les chiffres présentés sont des estimations qui dépendent fortement de l'orientation des molécules par rapport à la surface. Or, il est fréquent d'observer dans les films de phtalocyanines une modification de l'orientation des molécules avec l'épaisseur du film.

### 4.1.3 Conclusion

En combinant des caractérisations structurales locales (STM et AFM) et des mesures globales de la réponse optique (SRDS et RAS) de surfaces, nous avons pu interpréter les propriétés optiques des films de  $Pc_2Lu$  formés sur des surfaces propres de Si(100)-2x1 vicinale 4° et déterminer comment ces propriétés sont influencées par la morphologie des films et comment celles-ci évoluent au cours de l'élaboration.

Dans une première étape, les molécules de  $Pc_2Lu$  se chimisorbent sur la surface réactive de silicium propre parallèlement aux bords de marche, le long des dimères de silicium, en formant des liaisons datives N-Si et/ou par cycloaddition. Les molécules interagissent alors très peu entre elles, guidées par des interactions molécules-substrat très fortes et recouvrent progressivement la surface jusqu'à la formation d'une couche de mouillage d'une à deux monocouches d'épaisseur. Sur cette couche, les molécules interagissent entre elles, n'étant plus en contact direct avec le substrat, et des agrégats anisotropes de 5 nm de diamètre se forment. Puis, des cristallites de plus en plus gros mais de moins en moins anisotropes continuent de croître.

Nous avons également montré que la vicinalité de la surface favorise l'organisation des molécules, dans l'hypothèse où les molécules adoptent une inclinaison de 45° par rapport à la surface, alors entre 30% et 50% des phtalocyanines sont orientées sur la surface. Les molécules de  $Pc_2Lu$  apparaissent alors plutôt organisées sur les surfaces de silicium Si(100)-2x1 vicinales 4° propres.

## 4.2 Dépôt sur Si(100)-2x1 hydrogéné, vicinal 4°

Afin de caractériser les films de  $PC_2Lu$  élaborés sur les surfaces de silicium hydrogéné Si(100)-2x1, les observations faites et l'ensemble des modèles utilisés précédemment (théorie du milieu effectif) seront considérés pour interpréter les résultats.

Une forte influence de la pression pendant le dépôt sur la structure des films formés a été constatée au cours des expériences. Et dans un souci de clarté, nous séparerons en deux parties distinctes les dépôts effectués à "haute pression", pression pendant le dépôt autour de  $10^{-8}$  mbar et les dépôts effectués à "basse pression", pression pendant le dépôt de  $10^{-9}$  mbar environ.

### 4.2.1 Elaboration des films de $PC_2Lu$ à "haute pression"

#### 4.2.1.1 Croissance

La figure 4.22 présente les spectres SRDS successifs obtenus en temps réel lors du dépôt de  $PC_2Lu$  sur Si(100)-2x1 hydrogéné vicinal à  $T_{amb}$ .

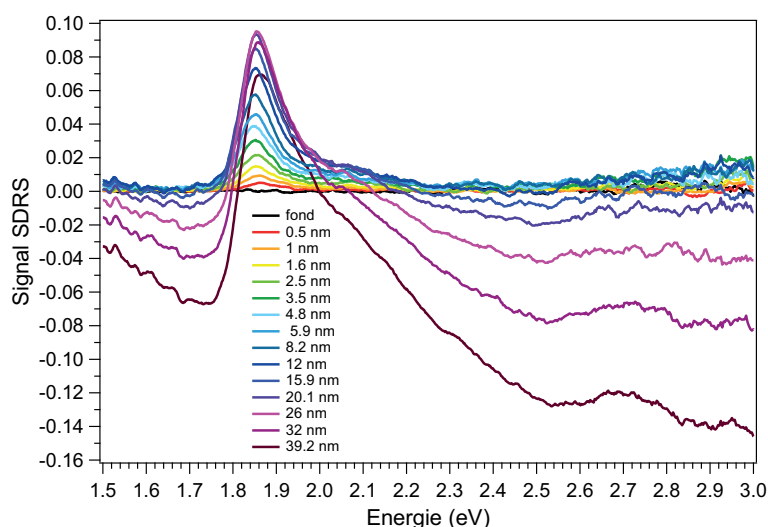


FIGURE 4.22 – Spectres SRDS successifs obtenus au cours du dépôt (à haute pression) de  $PC_2Lu$  sur Si(100)-2x1 vicinal hydrogéné.

Durant les 26 minutes de dépôt, le flux moléculaire était constant pour une pression de  $9.10^{-9}$  mbar dans le bâti d'évaporation. Les spectres SRDS sont mesurés en cours de dépôt et l'épaisseur finale mesurée ex-situ au profilomètre est de 40 nm environ. Nous avons choisi de travailler sans la lampe au deutérium afin d'éviter des problèmes souvent rencontrés au

cours de ma thèse et liés à l'une de ses raies autour de 1,9 eV ; la gamme d'énergie étudiée est alors limitée de 1,5 eV à 3 eV.

La diminution de réflectivité sur le signal SRDS, qui est observée à partir d'un dépôt de 15 nm d'épaisseur environ, a été calculée et attribuée (Cf. dépôt sur silicium propre) à la présence d'une couche absorbante sur un substrat d'indice plus élevé.

Sur la gamme d'énergie enregistrée, on observe la bande Q autour de 1,85 eV et la bande BV à 2,7 eV.

L'évolution de la bande Q nous intéresse particulièrement pour étudier la croissance des films. La figure 4.23 présente les spectres SRDS autour de cette bande, qui sont décalés jusqu'à annulation de la réflectivité à 1,7 eV.

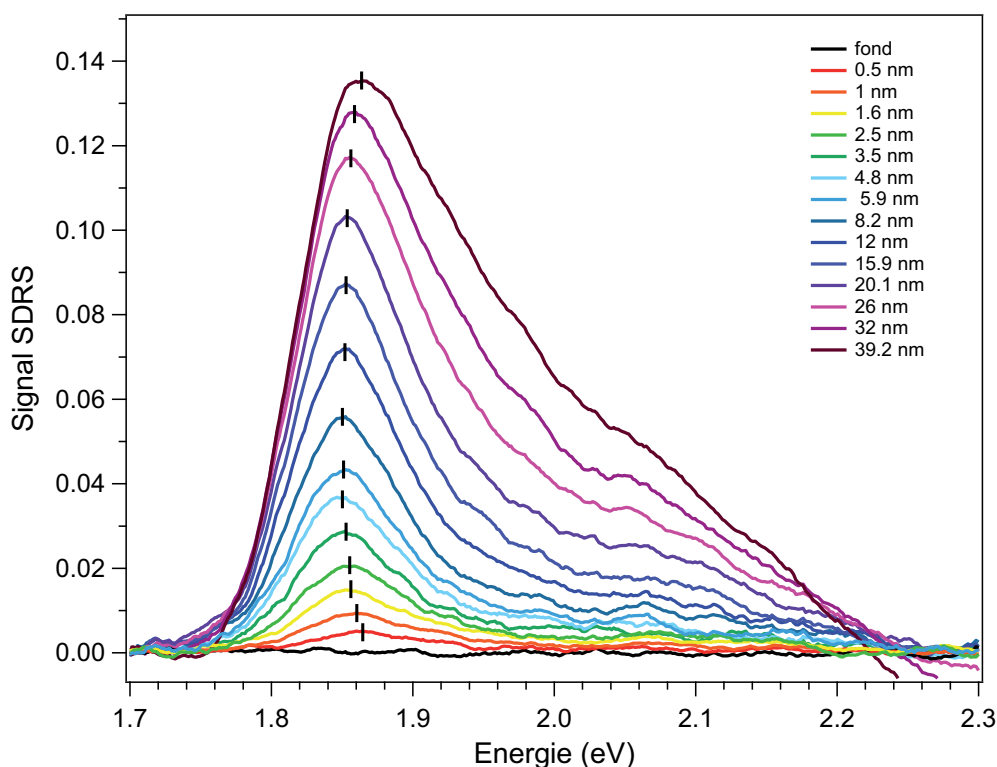


FIGURE 4.23 – Spectres SRDS pour des épaisseurs allant de 0,5 nm à 39,2 nm centrés sur la bande principale Q.

L'intensité du pic le plus intense de la bande Q, autour de 1,85eV, augmente toujours avec l'épaisseur et on remarque que la transition excitonique à 2,05eV commence à croître dès le début de croissance, et de manière très significative à partir de 15 nm d'épaisseur. L'apparition de cette dernière est attribuée à la présence sur la surface de cristaux moléculaires dont l'organisation implique le dédoublement de la structure principale [39]. La position de

la transition excitonique dépend du nombre de molécules composant l'agrégat [2], tel qu'il a été expliqué au chapitre 3 ; dans l'hypothèse d'agrégats de tailles inhomogènes au fur et à mesure de la croissance, on observe une bande Q qui s'élargit avec l'épaisseur, dès le début de croissance.

On observe un décalage en énergie de la bande Q vers le rouge jusqu'à une épaisseur de film de 5 nm environ puis un décalage vers le bleu. La figure 4.24 présente l'évolution de la position en énergie de cette bande, en fonction de l'épaisseur du film. Contrairement aux expériences de dépôt sur silicium propre, on n'observe pas de plateau pour les très faibles épaisseurs ce qui semble indiquer une croissance initiale différente sans couche de mouillage. Le mode de croissance Volmer-Weber est donc privilégié ici puisqu'il correspond à la formation de cristallites dès le début de croissance sans qu'aucune couche ne vienne recouvrir complètement la surface.

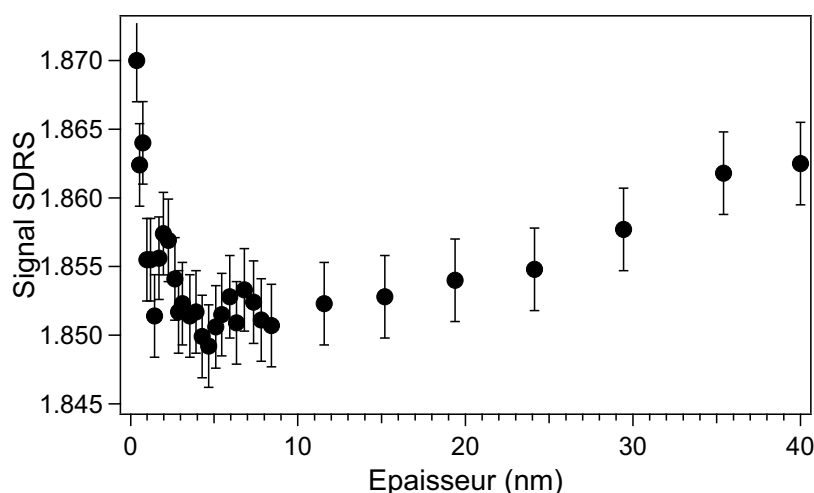


FIGURE 4.24 – Evolution de la position de la bande Q en fonction de l'épaisseur du film.

Rappelons que les décalages en énergie observés peuvent être également attribués à deux phénomènes difficilement discernables : la présence d'un milieu inhomogène constitué de cristallites et de vide, et l'anisotropie de forme des cristallites formés (théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett décrite au chapitre 1).

Jusqu'à une épaisseur de films de 5 nm on observe un décalage vers le rouge de 20 meV, plus important que sur silicium propre (15 meV) et on émet donc l'hypothèse que l'anisotropie de forme des cristallites formés est plus grande en tout début de croissance. Cette hypothèse peut être reliée au fait que la pression est suffisamment grande lors du dépôt pour limiter la diffusion des molécules et que le dépôt se fait sur une surface passivée donc peu

réactive, favorisant les interactions entre molécules incidentes sur la surface.

Au-delà de 5 nm, on observe un léger déplacement vers le bleu qui va être expliqué par la suite.

La figure 4.25 présente le suivi cinétique des intensités mesurées pour différentes énergies et pour le maximum de la bande Q. A ces énergies, l'évolution du signal SRDS présente deux ruptures de pente : une première à 5 nm, et l'autre à 15 nm. A partir de 25 nm, on observe de même une diminution conséquente de l'intensité SRDS.

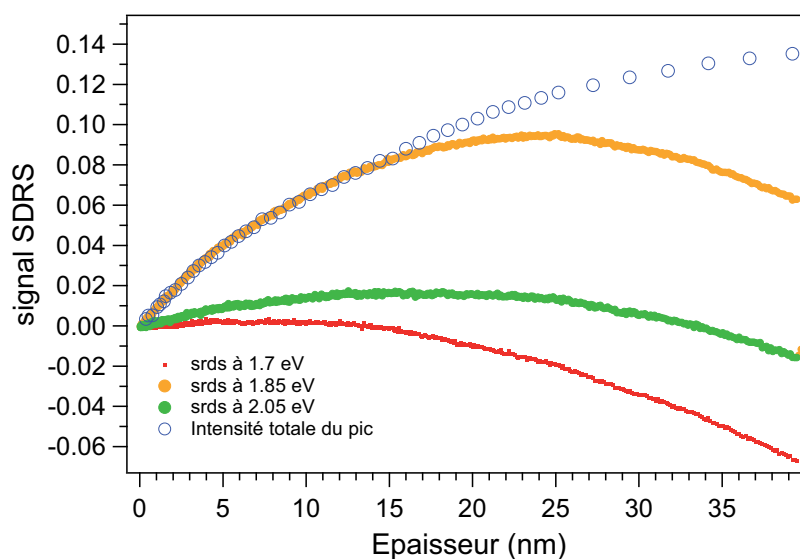


FIGURE 4.25 – Suivi du signal SRDS à 1,7 eV (rouge), 1,85 eV (orange), 2,05 eV (vert) et au maximum de la bande Q (cercles vides) en fonction de l'épaisseur du film de Pc<sub>2</sub>Lu élaboré sur Si(100)-2x1 vicinal hydrogéné.

La première rupture de pente peut être attribuée à un changement dans le mode de croissance des films. Néanmoins, la diminution de réflectivité sur les spectres SRDS (Cf. figure 4.22) s'accélère à partir de 15 nm de dépôt seulement.

Nous en concluons qu'à partir de 5 nm, le taux de remplissage continue d'augmenter tandis que l'anisotropie de forme diminue. Puis à partir de 15 nm d'épaisseur, le taux de remplissage diminue, l'indice optique moyen de la couche devient plus faible et le fond continu des spectres SRDS s'affaisse. La rugosité du film s'accroît et la densité du film déposé est alors plus faible, la rugosité s'accroissant après 25 nm de dépôt.

La comparaison entre la préparation des films sur Si propre et la préparation des films sur Si hydrogéné à "haute pression" peut être faite en mesurant la hauteur du pic (différence entre le maximum d'intensité et le minimum vers 1,7 eV) correspondant à la bande Q en fonction de

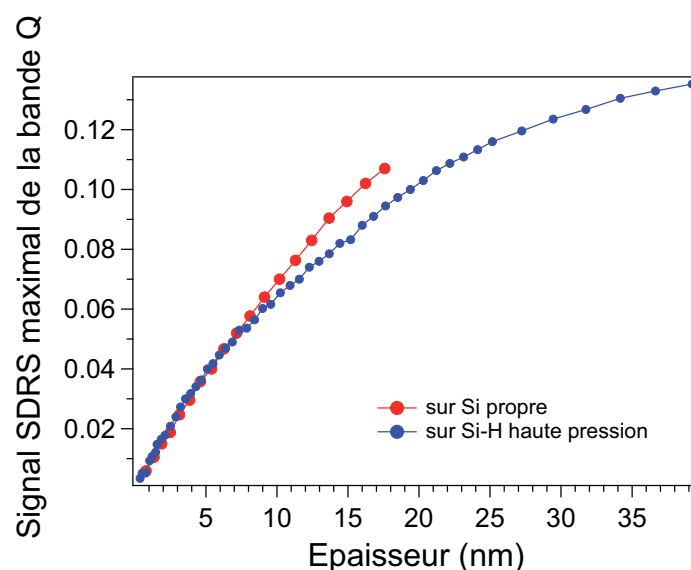


FIGURE 4.26 – Signal SRDS de la bande  $Q$  en fonction de l'épaisseur.

l'épaisseur. C'est ce qui est représenté sur la figure 4.26. En dehors de la couche de mouillage, on s'aperçoit que l'évolution des deux courbes est très similaire sur le début de la croissance, ce qui indique que pour les deux modes de préparation, la rugosité de la couche est identique. A partir de 8 nm, les deux courbes se séparent et celle obtenue lors de la croissance du film sur Si hydrogéné à "haute pression" augmente plus lentement. Cette augmentation plus lente est attribuée à une augmentation de la rugosité de la couche. En effet, lorsque la rugosité augmente, la densité des molécules diminue et la fonction diélectrique moyenne qui caractérise la couche devient un mélange entre la fonction diélectrique des molécules et le vide.

Afin de vérifier ces hypothèses de croissance, nous avons examiné les images AFM pour deux épaisseurs de film : 40 nm (image de gauche) et 50 nm (image de droite) présentées sur la figure 4.27.

Sur le film de 40 nm, on voit encore des agrégats de 20-30 nm, et d'autres jusqu'à 50-70 nm de diamètre. La hauteur de ces agrégats est environ de 8 nm. Sur le film de 50 nm, les agrégats observés sont tous d'environ 50-70 nm de diamètre, mais la hauteur mesurée est d'environ 40 nm. Bien que la hauteur soit difficile à quantifier réellement, on remarque quand même que l'anisotropie de forme des agrégats diminue significativement quand on augmente l'épaisseur du film, observation compatible avec les hypothèses émises quant à l'origine du décalage vers le bleu quand l'épaisseur de film augmente.



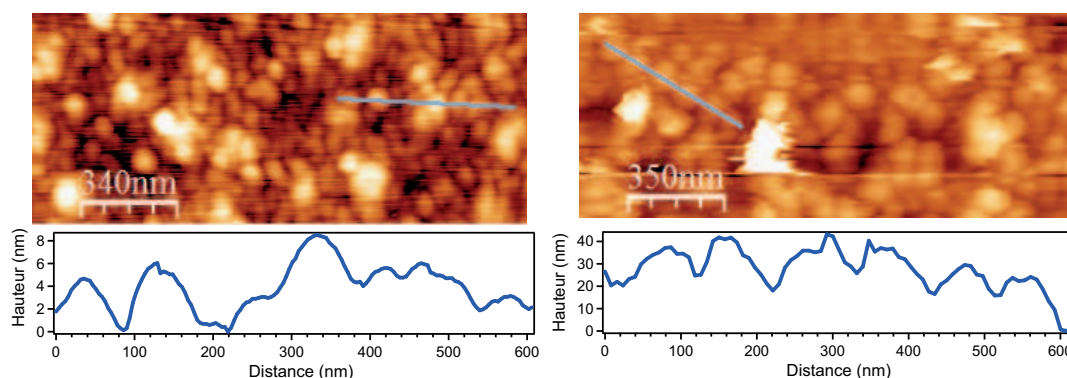


FIGURE 4.27 – Image de topographie AFM des cristallites de  $Pc_2Lu$  formés sur la surface de Si(100)-2x1 hydrogénée vicinale pour des épaisseurs de film de 40 nm (image de gauche) et 50 nm (image de droite) et profils associés aux images AFM.

#### 4.2.1.2 Organisation

La figure 4.28 présente les parties réelles des spectres RAS obtenus avant, puis après dépôt de 40 nm environ de  $Pc_2Lu$  sur la surface de Si(100)-2x1 hydrogénée vicinale.

Avant dépôt, le spectre RAS (trait bleu sur la figure 4.28) présente la forme générale caractéristique de la surface de silicium Si(100)-2x1 hydrogéné vicinal 4° (Cf. chapitre 2.1). L'anisotropie de la surface avant dépôt atteint  $1.10^{-3}$  nous indiquant que la surface est de bonne qualité [132].

Après 40 nm de dépôt, on observe sur le spectre RAS les structures caractéristiques des molécules de  $Pc_2Lu$  : Q, BV et B. La bande Q autour de 1,85 eV est plutôt large, comme en SRDS, indiquant des interactions intermoléculaires expliquées dans le paragraphe précédent et on retrouve aussi l'affaîssement du spectre déjà simulé et expliqué (Cf. 4.1.2.1).

Le signal RAS, tel que décrit par l'équation 4.1, nous indique que les fonctions diélectriques des films de  $Pc_2Lu$  présentent un dichroïsme linéaire selon les deux directions privilégiées de l'échantillon (parallèlement et perpendiculairement aux marches). Le spectre RAS a sensiblement la même forme que le spectre SRDS ce qui implique que les fonctions diélectriques suivant ces deux directions présentent les mêmes structures mais sont d'amplitudes différentes. De plus, les transitions optiques correspondant aux bandes Q, BV et B sont positives et le dipôle de transition optique moyen associé est donc parallèle aux marches [37], la réflectivité résultante étant plus grande le long des marches. Des mesures ADRAS, non présentées ici, ont été effectuées confirmant l'influence des marches sur l'orientation du dipôle associé aux molécules, tel que cela avait été observé lors du dépôt de molécules sur

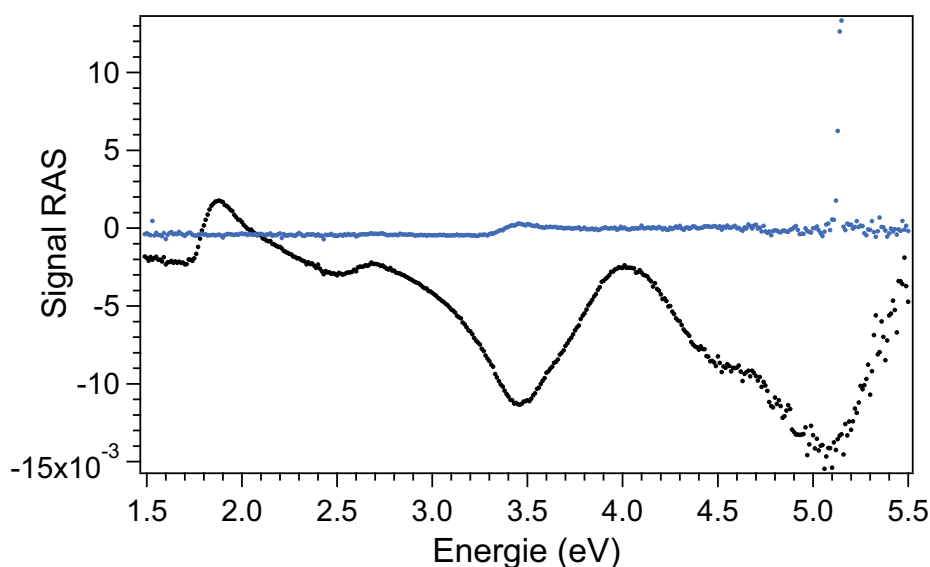


FIGURE 4.28 – Spectre RAS de la surface de silicium hydrogénée avant dépôt (bleu) et après dépôt de 40 nm de  $Pc_2Lu$  (noir).

silicium propre.

Le pourcentage d'anisotropie du dipôle moyen associé aux molécules a été estimé dans le cas de molécules parfaitement perpendiculaires à la surface et dans le cas de molécules inclinées à  $45^\circ$ . Ces deux configurations envisagées pour le calcul ont été schématisées sur la figure 4.21. Dans le cas de molécules parfaitement perpendiculaires à la surface, on obtient un pourcentage d'anisotropie global du dipôle optique de 4% (d'après l'équation 4.2). De même, si les molécules sont inclinées de  $45^\circ$  par rapport à la surface, ce taux d'anisotropie global passe à 14%.

Pour un film de 40 nm, et compte tenu de toutes les informations apportées dans ce manuscrit, il est raisonnable de penser que les molécules sont inclinées par rapport à la surface et que probablement plus de 4% de molécules sont organisées au sein des films formés. Néanmoins, ce taux d'organisation estimé reste très inférieur aux pourcentages calculés lors du dépôt sur silicium propre.

#### 4.2.1.3 Conclusion

Dès le début de croissance, les molécules de  $Pc_2Lu$  forment des agrégats par interactions intermoléculaires, de formes plutôt anisotropes dont la taille augmente avec l'épaisseur du film. Une forte augmentation de la rugosité apparaît après 15 nm d'épaisseur et la taille des cristallites atteint 50-70 nm pour une épaisseur de film de 40 nm, l'anisotropie de forme

diminuant progressivement au cours du dépôt.

L'organisation des molécules au sein des films est guidée par la vicinalité de la surface de silicium hydrogénée Si(100)-2x1, tel que cela avait été observé pour le même substrat non hydrogéné. Néanmoins, une organisation du film moindre a été observée sur la surface hydrogénée, environ 15% contre 30 à 50% sur la surface non hydrogénée, dans l'hypothèse de molécules inclinées à 45° par rapport à la surface.

Dans le paragraphe suivant, les expériences présentées nous révéleront si la moins bonne organisation mesurée pour les dépôts sur des surfaces hydrogénées provient de l'influence de la pression ou si elle est liée à l'absence d'interactions molécules/substrat aux dépens des interactions intermoléculaires.

#### 4.2.2 Elaboration des films de $Pc_2Lu$ à "basse pression"

Les résultats STM présentés dans cette partie ont été obtenus sur le STM de l'équipe : le flux de molécules pendant le dépôt est orienté à 30° par rapport à la normale de l'échantillon. Rappelons aussi que l'élaboration des films présentés dans cette partie a été effectuée pour des pressions de dépôt relativement basses, de l'ordre de quelque  $10^{-9}$  mbar.

##### 4.2.2.1 Molécules individuelles de $Pc_2Lu$ - Morphologie et géométrie d'adsorption

Des images STM de la surface étudiée sont présentées sur les figures 4.29, 4.30 et 4.31. Celles-ci ont été obtenues après un dépôt de 20 secondes de molécules de  $Pc_2Lu$  sur la surface peu réactive de silicium (100) hydrogéné vicinal reconstruit 2x1. La température de sublimation était alors de 305 °C pendant le dépôt. Une quantité de molécules inférieure à la monocouche est visiblement présente sur la surface et les rangées de dimères sous-jacentes du substrat sont toujours distinguables.

L'image présentée figure 4.29 montre deux molécules de  $Pc_2Lu$  déposées à plat dans le plan de la surface. Habituellement, les bisphthalocyanines se caractérisent par l'observation de huit lobes brillants (Cf. image STM de la figure 4.2) relatifs aux orbitales  $\pi$  délocalisées des cycles du plateau supérieur [76, 128] contrairement aux phtalocyanines simples sur lesquelles on observe seulement quatre lobes. La première hypothèse est donc de considérer que la molécule s'est dissociée au cours du dépôt et que les molécules observées sur la figure 4.29 correspondent aux résidus  $Pc$  ou  $PcLu$ . Néanmoins, les profils réalisés sur ces deux molécules réfutent cette hypothèse (Cf. figure 4.29). Le diamètre latéral de 1,7 nm environ est tout à fait