

FIGURE 4.29 – *Image STM des états pleins des molécules de Pc_2Lu isolées sur la surface hydrogénée de silicium $Si(100)-2x1$ vicinale 4° à T_{amb} : $I= 100\text{ pA}$ et $V= -2,9\text{ V}$.*

en accord avec les autres études réalisées sur les MPc_2 ou sur les phtalocyanines simples [94] déposées à plat sur des surfaces peu réactives. La hauteur apparente mesurée est de 0,6 nm environ. Or, dans le cas d'une molécule dissociée, on s'attendrait à une plus faible hauteur apparente. En effet, toutes les études STM effectuées sur les phtalocyanines simples MPc ont montré des hauteurs apparentes de molécules de l'ordre de 0,2 nm, variant plus ou moins suivant le substrat d'étude.

Grâce à nos travaux, on s'aperçoit que la hauteur apparente des molécules augmente lorsque leur interaction avec le substrat diminue. En effet, pour la même molécule de Pc_2Lu , on a mesuré une hauteur de 0,3 nm lors du dépôt sur la surface très réactive de silicium $Si(100)$ propre (Cf. figure 4.2) ; Toader et al. ont mesuré une hauteur de 0,4 nm sur la surface peu réactive de $Ag(111)$ [128], et on mesure ici une hauteur de 0,6 nm sur la surface passivée de silicium $Si(100)$.

La présence de quatre lobes brillants sur la molécule de Pc_2Lu , et non de huit, peut provenir de la qualité des images qui présentent du bruit du fait de la mobilité des molécules sur la surface. On peut également avancer l'hypothèse d'un recouvrement des orbitales π du plateau supérieur perturbé par le plateau inférieur, ce dernier n'interagissant pas avec la surface. Cette observation peut alors s'expliquer par une très faible interaction molécule/substrat ainsi qu'un fort couplage entre les deux plateaux de la bisphthalocyanine.

Par ailleurs, nous avons voulu souligner les interactions molécule/molécule qui existent sur ce type de système. L'image STM de la figure 4.30 met en évidence l'interaction entre

deux molécules distinctes de Pc_2Lu . On distingue quatre protusions blanches sur cette image : ce sont les deux protusions du centre nous intéressent. La protusion de droite correspond à une molécule à plat alors que la protusion de gauche semble adopter une orientation plutôt inclinée par rapport à la surface. Les deux molécules semblent interagir via des interactions par les cycles benzéniques et le profil présenté sur la figure 4.30 révèle une hauteur apparente de 1,2 nm environ au niveau de cette interaction ce qui correspond à un début d'agrégation des molécules.

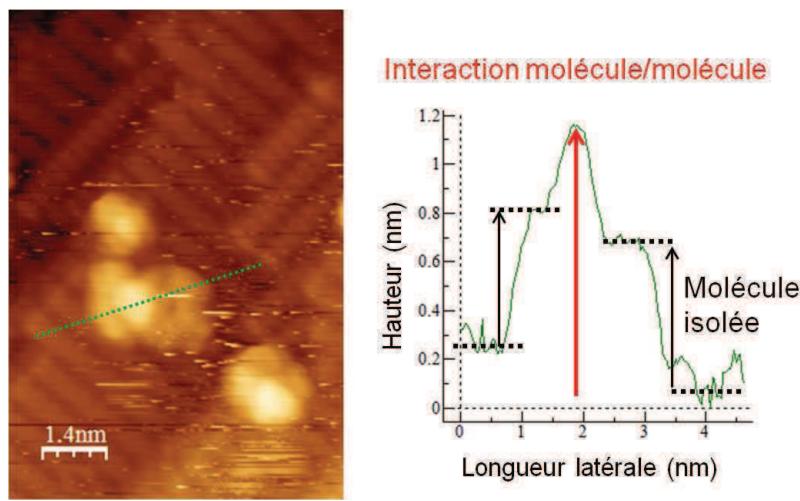


FIGURE 4.30 – Image STM mettant en évidence l’interaction entre deux molécules de Pc_2Lu sur la surface hydrogénée de silicium $Si(100)-2x1$ vicinal 4° à T_{amb} : $I=100\text{ pA}$ et $V=-2,9\text{ V}$.

Une image STM obtenue à plus grande échelle est présentée sur la figure 4.31 (image de gauche). Bien que la qualité de l'image soit un peu déteriorée, elle reste suffisante pour faire les observations suivantes. L'image de gauche montre des molécules déposées principalement à plat sur la surface, comme attesté par la hauteur moyenne mesurée sur les protrusions les moins brillantes. Rappelons que toutes les images présentées ici ont été obtenues sur un STM fonctionnant à température ambiante. Or, plusieurs études ont montré qu'il est difficile, voire impossible d'imager des molécules individuelles de phtalocyanines à température ambiante sur des surfaces passivées [3, 63]. En effet, sur de telles surfaces les molécules sont très mobiles comme en témoigne généralement la présence de lignes de scan défectueuses qu'on observe aussi un peu sur les images 4.29 à 4.31. Mais dans notre cas, nous arrivons néanmoins à imager certaines molécules et nous supposons que ce sont les terrasses qui ont fixé les molécules de Pc_2Lu , celles-ci ayant une taille du même ordre de grandeur que celle des terrasses.

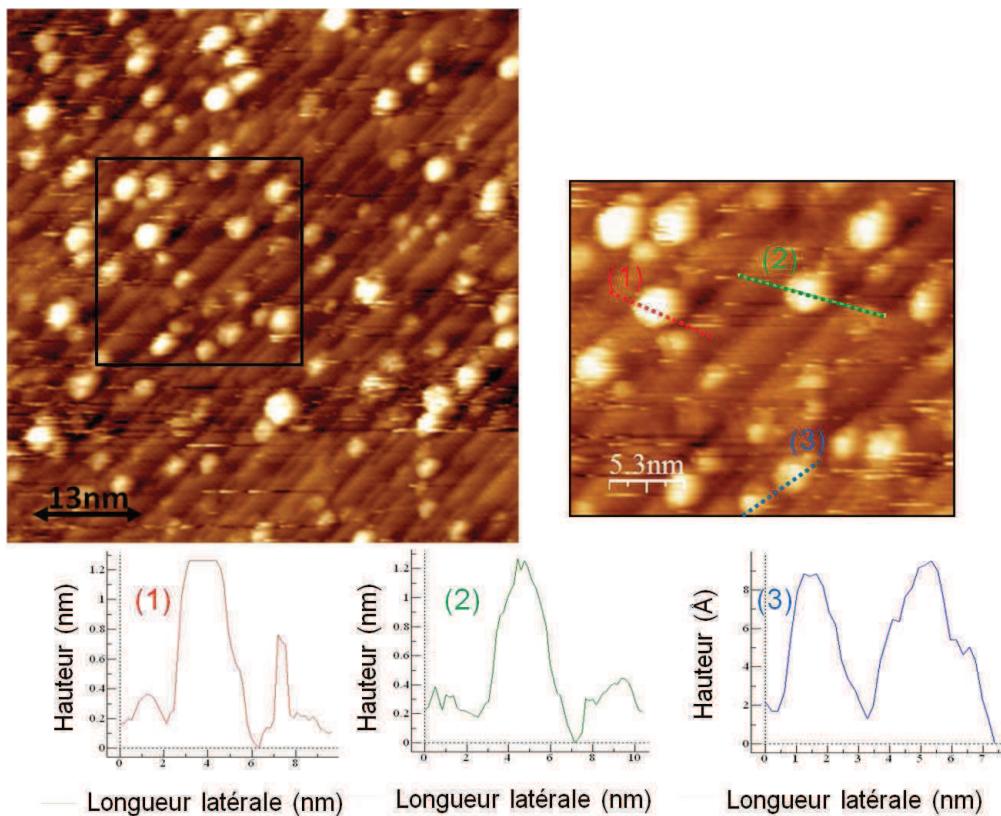


FIGURE 4.31 – Image STM des états pleins d'une surface hydrogénée de silicium $Si(100)-2\times1$ vicinale 4° à T_{amb} recouverte par des molécules de PC_2Lu (<1ML) : $I=88\text{ pA}$ et $V=-2\text{ V}$.

Les protusions plus brillantes que l'on observe sur l'image STM de la figure 4.31 peuvent être en partie identifiées comme un début d'agrégation. En effet, nous avons effectué les profils de certaines des protusions (Cf. les profils sur la figure 4.31 associés à la zone du carré noir zoomé sur l'image de droite). Ceux-ci montrent que les amas moléculaires présentent des diamètres latéraux variant entre 2 nm et 4 nm pour des hauteurs de 1,2 nm environ (profils (1) et (2)). Des molécules individuelles sont encore présentes comme en témoigne la hauteur mesurée de 0,6 nm pour les molécules associées au profil (3).

De plus, on constate que les amas semblent se former avant même que la surface ne soit totalement recouverte, privilégiant le mode de croissance Volmer-Weber. Par ailleurs, ces amas paraissent s'organiser sur les terrasses, le long des marches.

Notons que Suzuki et al. [124] ont montré que la passivation est primordiale pour réduire les interactions moléculaires avec la surface et autoriser la mobilité sur la surface. De leur côté, Gardener et al. [53] affirment que cette passivation est nécessaire à la formation de films ordonnés.

Les images STM nous renseignent sur la toute première étape de croissance dans laquelle les molécules se mettent plutôt à plat sur la surface et commencent à s'agréger pour former des petits amas de quelques molécules en raison des interactions molécules/molécules qui dominent.

Pour compléter cette analyse, des spectres NEXAFS N 1s ont été enregistrés au synchrotron MAX-lab pour une quantité très faible (0,8 monocouche) de *Pc₂Lu* déposées sur la surface de Si(100)-2x1 vicinale hydrogénée. Ces spectres ont été normalisés et calibrés par I. Bidermane ; ils sont présentés sur la figure 4.32.

Sur la figure de gauche, la polarisation du champ incident est perpendiculaire à la surface et on remarque la présence des structures fines A, B, C et D déjà observées lors du dépôt sur silicium propre et attribuées à des transitions entre le niveau 1s de l'azote et les orbitales π^* de la molécule de *Pc₂Lu*. La structure large autour de 410 eV, correspondant aux transitions vers les orbitales de type σ^* , est moins intense que les structures A, B, C et D ce qui indique que les molécules sont orientées plutôt à plat sur la surface, en accord avec les images STM présentées précédemment.

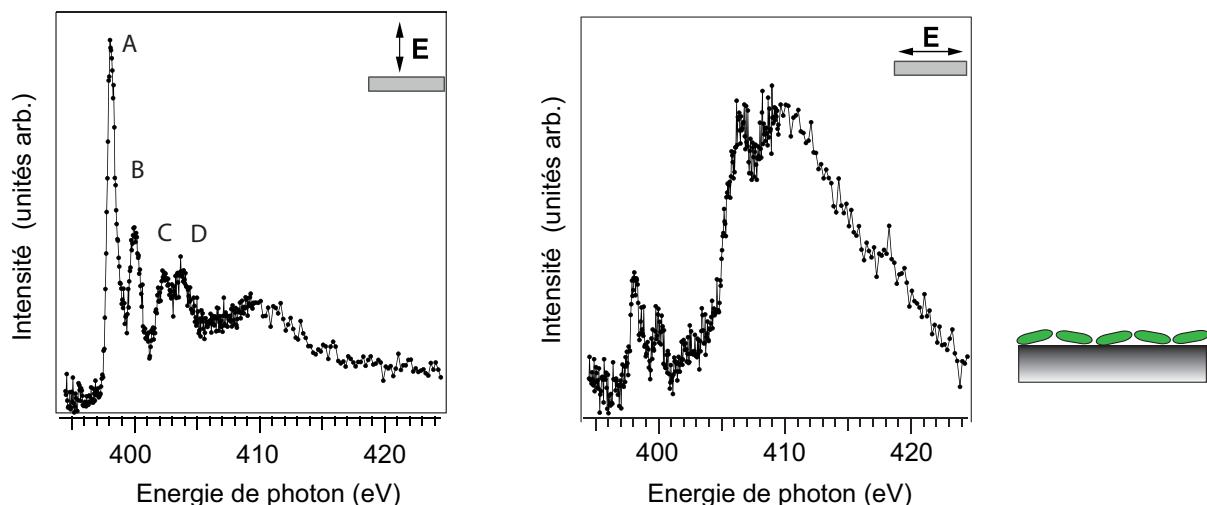


FIGURE 4.32 – Spectres NEXAFS au seuil 1s de l'azote pour une épaisseur inférieure à la monocouche, à gauche polarisation incidente perpendiculaire à la surface, à droite polarisation parallèle à la surface.

De même, lorsque le champ incident est polarisé dans le plan de la surface, les structures liées aux transitions π^* à plus basse énergie sont très faibles par rapport aux structures de type σ^* qui apparaissent autour de 410 eV. Ce fort dichroïsme est plus important que dans le cas du dépôt sur silicium propre pour des épaisseurs équivalentes et démontre que les molécules

sont organisées plutôt à plat en début de croissance.

De plus, les molécules sont évaporées sur la surface de silicium hydrogénée et on n'observe pas la contribution à 399,5 eV que nous avions attribuée aux liaisons N-Si lors du dépôt sur silicium propre. Cette remarque confirme que l'attribution de cette structure à la formation de liaisons N-Si est tout à fait acceptable et confirme l'absence d'interactions molécules/substrat sur la surface de silicium passivée.

4.2.2.2 Début de croissance des films

Des spectres NEXAFS N 1s ont été également effectués pour des épaisseurs de 3 monocouches environ et sont présentés sur la figure 4.33.

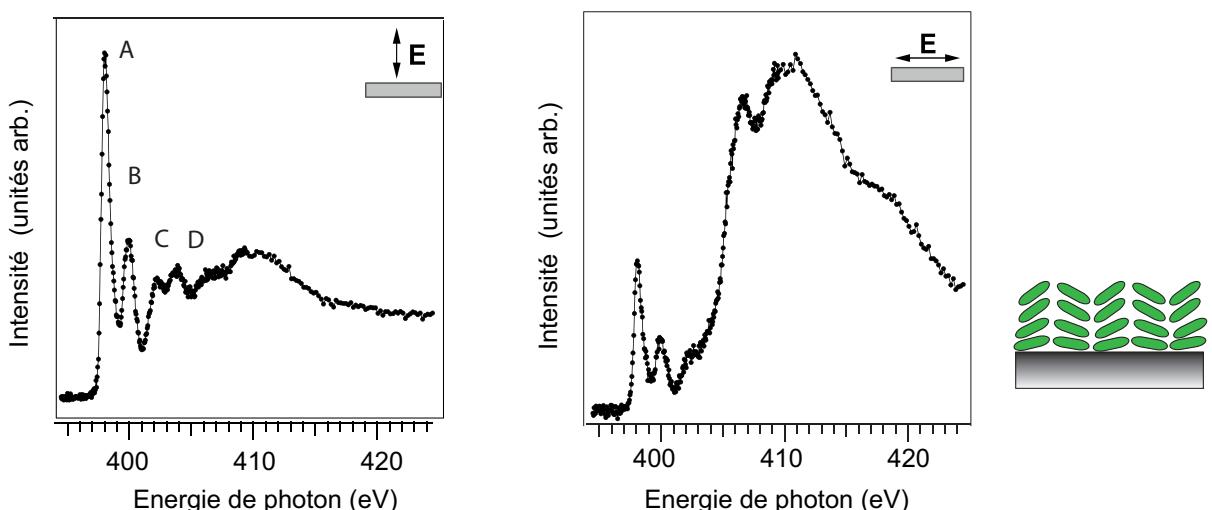


FIGURE 4.33 – Spectres NEXAFS au seuil 1s de l'azote pour une épaisseur d'environ 3 monocouches, à gauche polarisation incidente perpendiculaire à la surface, à droite polarisation parallèle à la surface.

On remarque qu'à cette épaisseur, le film présente un dichroïsme légèrement plus faible que pour le dépôt inférieur à la monocouche. Etudions les rapports d'intensités relatives de la structure B (π^*) avec la structure large vers 410 eV (σ^*) pour la polarisation du champ incident perpendiculaire au plan de la surface. Lors du dépôt inférieur à la monocouche, la structure B était environ deux fois plus intense que la structure large et dans le film de 3 monocouches, les intensités des deux structures sont comparables. On en déduit que dans le film de 3 monocouches, les molécules sont inclinées sur la surface avec un angle faible.

La figure 4.34 présente les spectres SRDS successifs obtenus lors du dépôt des molécules

de Pc_2Lu sur la surface de Si(100)-2x1 hydrogénée vicinale pour des épaisseurs faibles comprises entre 0,4 nm et 4,1 nm.

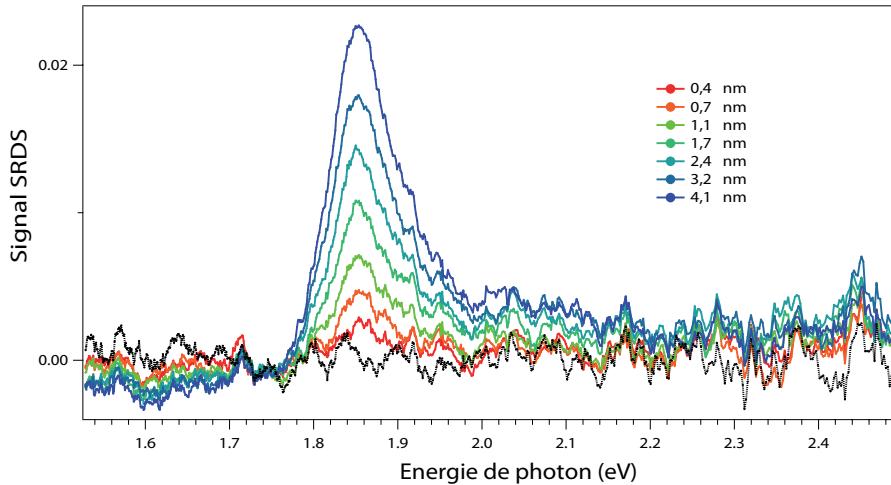


FIGURE 4.34 – Spectres SRDS successifs obtenus au cours du dépôt de Pc_2Lu sur Si(100)-2x1 vicinal hydrogéné pour des épaisseurs allant de 0,4 nm à 4,1 nm.

On observe la bande Q caractéristique et centrée à 1,85 eV. La structure semble légèrement asymétrique ; on remarque que la structure autour de 2,05 eV est néanmoins distinguable ce qui indique que les molécules commencent à interagir faiblement, dès le début de croissance. La position de la structure sera discutée dans la suite.

4.2.2.3 Croissance des films

La figure 4.35 présente les spectres SRDS successifs obtenus lors du dépôt de Pc_2Lu sur Si(100)-2x1 hydrogéné vicinal à T_{amb} et à "basse pression".

Le dépôt s'est fait en quatre évaporations successives. Le flux moléculaire était à peu près constant pendant le dépôt pour une pression de 3.10^{-9} mbar dans le bâti d'évaporation. Les épaisseurs des trois premières évaporations ont été estimées à partir des spectres SRDS et seule la dernière épaisseur a pu être mesurée ex-situ au profilomètre, celle-ci étant de 15 nm. Comme précédemment, la diminution de réflectivité observée sur le signal SRDS est associée à la diminution de l'indice optique du film quand l'épaisseur augmente.

La plupart des expériences a été réalisée au laboratoire sur le site de Boucicaut à Paris. Le déménagement vers le site de Jussieu nous a permis de détecter une légère fuite (quelque 10^{-10} mbar) qui s'est accentuée lors du transfert des divers appareils jusqu'à atteindre quelque 10^{-9} mbar, avant d'être définitivement réparée et nous avons alors retrouvé

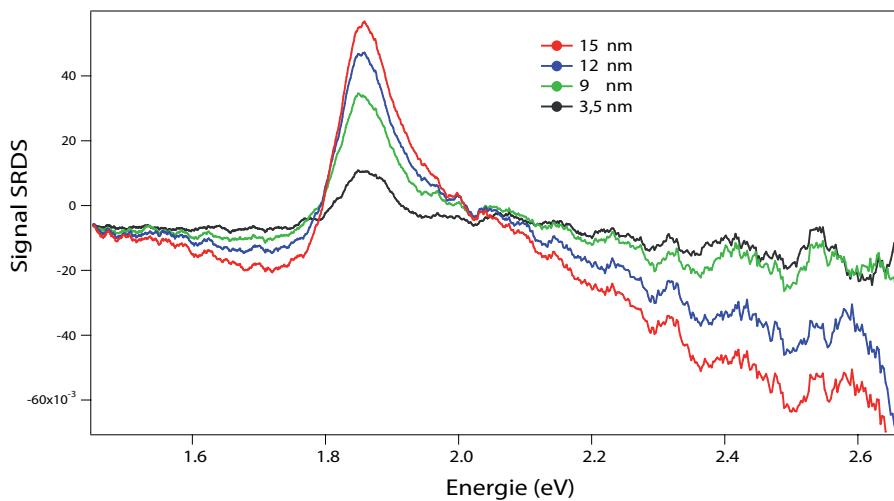


FIGURE 4.35 – Spectres SRDS successifs obtenus pour quatre évaporation successives au cours du dépôt de Pc_2Lu sur $Si(100)-2\times 1$ vicinal hydrogéné.

un vide de base de 4.10^{-11} mbar dans la chambre où s'effectue la croissance des films. Et l'étude de la position de la bande Q pour les différentes expériences réalisées, avant et après réparation de la fuite, nous a permis de rendre compte d'une éventuelle contamination.

La figure 4.36 présente l'évolution de la position en énergie de cette bande Q, en fonction de l'épaisseur du film pour des expériences réalisées avant (marqueurs verts et rouges) et après (marqueurs noirs) réparation de la fuite. Pour ces différentes expériences de dépôt, le décalage en énergie est relativement le même, et tout comme les expériences réalisées pour des "hautes pressions" (pression de 10^{-8} mbar environ), on n'observe pas de plateau pour les très faibles épaisseurs ce qui indique une croissance initiale sans couche de mouillage et un mode de croissance Volmer-Weber.

Néanmoins, on remarque un décalage de 10 meV environ pour des épaisseurs équivalentes entre les expériences réalisées avant réparation de la fuite et après. Afin de vérifier que la croissance au sein du film reste la même malgré tout, nous avons décalé les points relatifs à l'échantillon non contaminé, c'est-à-dire après réparation de la fuite (courbe pointillé sur la figure 4.36), et on constate que les différentes évolutions se superposent.

Sans considérer le décalage de 10 meV dû à l'éventuelle contamination avant et après réparation de la fuite, les décalages en énergie observés sont toujours attribués à la fois à la présence d'un milieu inhomogène ainsi qu'à l'anisotropie de forme des cristallites formés. Jusqu'à une épaisseur de film de 10 nm on observe un décalage vers le rouge de 10 meV, moins important que lors du dépôt sur silicium propre (15 meV) et du dépôt à haute pression

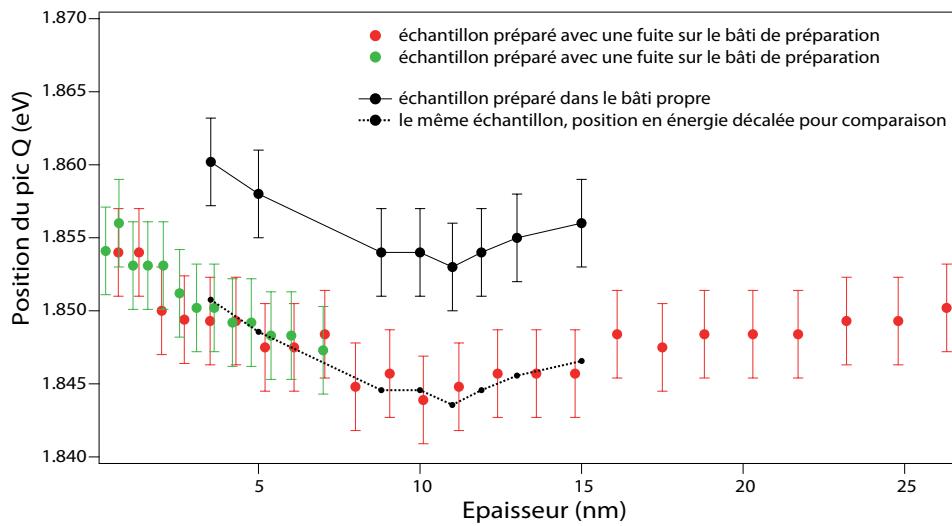


FIGURE 4.36 – *Evolution de la position de la bande Q en fonction de l'épaisseur de film formé : pour des échantillons préparés avec une fuite dans le bâti de préparation (rouge et vert) et pour un échantillon préparé dans un bâti propre (noir). Le spectre de ce dernier a été décalé (trait pointillé) pour comparaison.*

sur la surface de silicium hydrogénée (20 meV). La densité de film est probablement plus grande ici et la forme des cristallites formés moins anisotropes que dans les autres conditions de travail. On suppose que sur la surface hydrogénée de Si(100)-2x1 et pour des pressions d'évaporation plus basses, les molécules peuvent diffuser et s'organiser de manière à former très vite des films moins rugueux et des cristallites plus isotropes. Nous étudierons par la suite le taux d'organisation sur ce type de surface.

Après 10 nm, on observe un léger décalage vers le bleu que nous attribuerons à la diminution de l'anisotropie des cristallites formés au cours du dépôt.

4.2.2.4 Contamination des films

Des images AFM ont été effectuées sur des films réalisés in-situ en présence de la microfuite et on constate que les films sont comparables aux autres films par la présence de cristallites de taille plutôt homogène (Cf. image de la figure 4.37).

Le diamètre apparent des cristallites est de 50-70 nm.

La contamination des films, déjà mentionnée dans le paragraphe précédent, a ainsi montré un décalage de 10 meV vers le rouge sur les spectres SRDS. Un tel décalage vers le rouge a déjà été observé lors de l'exposition aux vapeurs de brome des films de *Pc₂Lu* [99, 100] conduisant à une oxydation des films. Un décalage plus ou moins grand selon une oxydation

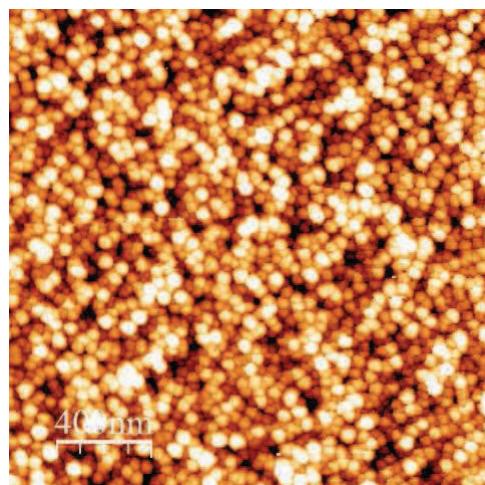


FIGURE 4.37 – *Image de topographie AFM des cristallites de PC_2Lu formés sur la surface de $Si(100)-2x1$ hydrogénée vicinale et contaminés par une micro-fuite dans le bâti de préparation.*

plus ou moins forte avait alors été constaté, le décalage observé pour les plus fortes oxydations étant de 80 meV. Dans nos films, de même que dans ceux préparés par Passard et al., le décalage est visible à l’oeil nu et la couche déposée passe de la couleur verte à une couleur rouge. Nous envisageons que la contamination soit alors associée à une éventuelle oxydation (H_2O ou O_2) des films.

Rappelons que la molécule de PC_2Lu est une molécule facilement oxydable et réductible par la présence dans son gap d’un électron célibataire. La contamination des films a alors pu entraîner une oxydation des films, modifiant leur structure électronique et par conséquent, leur réponse optique.

L’analyse des spectres RAS obtenus après préparation de tels films a également révélé des observations intéressantes. La figure 4.38 présente les spectres de deux types de films : l’un préparé sous UHV avec la micro-fuite (en rouge) et l’autre préparé sous UHV sans micro-fuite (en vert) puis exposé à l’air ambiant (en noir).

Rappelons que le signal RAS est dépendant de la différence des fonctions diélectriques de la couche dans les deux directions privilégiées de l’échantillon. Le dichroïsme observé ici est cependant différent de celui des films neutres. En effet, l’allure asymétrique du signal qualifiée de forme ”dérivée” peut se traduire par un décalage en énergie de la structure Q dans une direction par rapport à l’autre.

Intéressons-nous aux spectres du film réalisé in-situ dans de bonnes conditions (spectre vert pointillé) puis exposé à l’air ambiant (spectre noir). On rappelle que le signal RAS me-

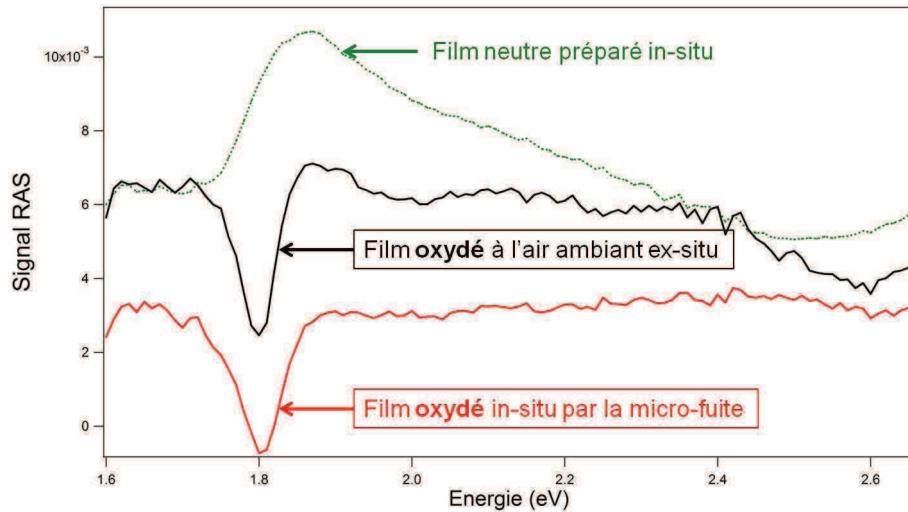


FIGURE 4.38 – Spectres RAS pour : un film de Pc_2Lu neutre de 50 nm élaboré sous le bâti UHV sans fuite (vert pointillé), le même film oxydé à l’air ambiant (noir) et un film de Pc_2Lu de 30 nm élaboré dans le bâti UHV en présence d’une micro-fuite (rouge).

sure l’anisotropie optique dans les directions parallèle et perpendiculaire aux marches tel que :

$$Re \left(\frac{\Delta r}{r} \right) = Re \left(2 \frac{r_{\parallel \text{marches}} - r_{\perp \text{marches}}}{r_{\parallel \text{marches}} + r_{\perp \text{marches}}} \right)$$

Nous avions déjà expliqué que dans le cas du film neutre de Pc_2Lu , le spectre RAS (spectre vert pointillé) a la même forme que les spectres SRDS associés impliquant que les fonctions diélectriques de la couche présentent les mêmes structures dans les deux directions, mais avec des amplitudes différentes. Nous avions également précisé que du fait que le pic est positif, le dipôle de transition optique moyen est parallèle aux marches, la réflectivité résultante étant plus grande le long des marches. Dans le cas du film exposé à l’air ambiant (spectre noir), le pic principal est négatif, ce qui signifie que la réflectivité le long des marches est maintenant plus faible que la réflectivité suivant la direction perpendiculaire aux marches. De plus, l’asymétrie du pic révèle que la réflectivité moins intense le long des marches est décalée vers les plus grandes énergies. Notons que le spectre rouge présenté sur la figure 4.38 correspond au film élaboré sous UHV avec la micro-fuite et qu’il montre la même allure de dérivée du spectre RAS.

Pour vérifier cette hypothèse, un spectre SRDS a été reproduit en utilisant des gaussiennes

pour simuler les structures et en se basant sur un spectre SRDS expérimental. Sur la figure 4.39a, le spectre SRDS simulé est présenté en vert. Un spectre identique décalé en énergie de 0,01 eV et réduit de quelques pour cent en intensité est présenté en bleu. Sur la figure 4.39b, la différence calculée à partir des deux spectres SRDS est présentée en bleu et le spectre expérimental de RAS est également présenté (points verts). Ce dernier a été obtenu après un dépôt effectué alors que le vide de base n'était que de 2.10^{-9} mbar en raison d'une fuite clairement identifiée. La différence calculée a été réduite pour coller au mieux à l'expérience. On voit que la différence des deux spectres de SRDS reproduit de manière satisfaisante le spectre RAS. Ainsi, la forme dérivée obtenue sur les spectres RAS lors de dépôts dans un vide de base médiocre semble indiquer une modification de la position en énergie de la bande Q. Cela implique donc que la bande Q a une énergie différente selon les deux directions parallèle et perpendiculaire.

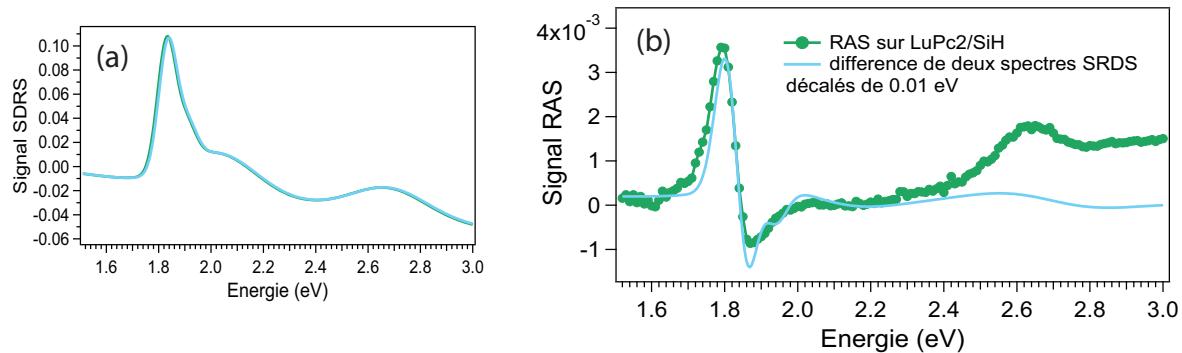


FIGURE 4.39 – (a) : spectres SRDS extrapolés et décalés de 0,01 eV. (b) : spectre RAS obtenu sur un film préparé dans le bâti contaminé (points verts) et différence calculée sur les deux spectres SRDS de la figure (a) en bleu.

Des études sur le même type de molécules ont déjà relevé la même allure de spectre RAS. Castillo et son équipe ont proposé en 2003 une étude théorique de la réflectance anisotrope sur le modèle de couches de porphyrines déposées par la technique de Langmuir-Schaefer sur un substrat isotrope d'or [30], travail réalisé expérimentalement par Goletti et al. en 2002 [54]. Ces derniers avaient observé un changement dans l'allure du spectre RAS à partir d'une certaine épaisseur de film. Goletti et al. ont alors pu démontrer, dans un modèle de dipôles polarisables dans lequel ils ont inclus l'effet du champ local, que ce changement d'allure des spectres peut bien être relié à des changements morphologiques (donc géométriques) dans les couches de films moléculaires.

Scarselli et al. ont également observé le même phénomène lors d'un dépôt de porphyrines

sur la surface de graphite et interprètent la transition comme un décalage vers le rouge dû à la formation d'agrégats J [111]. Puis, ils supposent des modifications structurales au sein des films en interprétant différemment l'apparition de nouvelles structures.

Des études complémentaires sur la réactivité des films auto-organisés devraient pouvoir apporter des éléments qui permettront de comprendre plus précisément les mécanismes liés à l'oxydation des films moléculaires. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives nouvelles très intéressantes quant à l'utilisation des spectres RAS pour caractériser la contamination des films de *Pc₂Lu*, voire leur oxydation, ainsi que les modifications structurales et/ou électroniques qui en résultent. Il sera alors intéressant d'exposer ces films à des gaz réducteurs, regarder si l'on retrouve les spectres de films neutres et évaluer la réversibilité des films de *Pc₂Lu* après oxydation des films.

4.2.2.5 Organisation des films

Nous reprenons l'analyse de films élaborés dans un bâti propre donc sans fuite, de pression de base de 4.10^{-11} mbar.

La figure 4.40 présente l'évolution du spectre RAS pour des épaisseurs de 3,5 nm, 9 nm, 12 nm et 15 nm. On observe les mêmes structures que sur les spectres de SRDS : la bande Q et un large épaulement Q_{vib} à 2,05 eV ainsi que la bande BV identifiée autour de 2,7 eV.

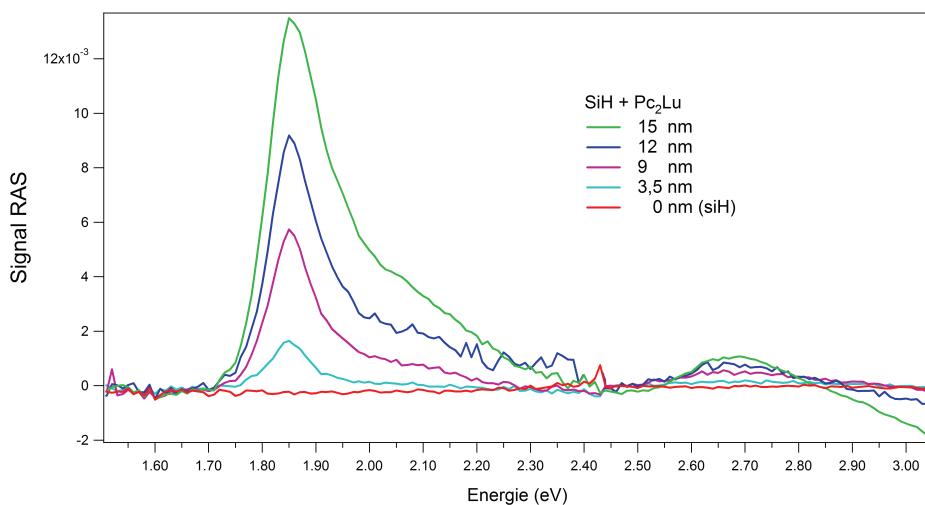


FIGURE 4.40 – Spectres RAS centrés sur la bande Q pour des dépôts de *Pc₂Lu* de 0 nm (rouge), 3,5 nm (bleu clair), 9 nm (violet), 12 nm (bleu foncé) et 15 nm (vert). Les spectres ont été décalés jusqu'à annulation de l'anisotropie à 1,5 eV afin d'observer distinctement l'évolution des structures qui nous intéressent.

Nous avons estimé le pourcentage d'anisotropie global du dipôle optique moyen grâce à la relation 4.2. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.2 pour deux configurations A et B.

	% de molécules à 90° (A)	% de molécules à 45° (B)
3.5 nm	14 ± 1	49
9 nm	19 ± 1	64
12 nm	22 ± 1	76
15 nm	26 ± 1	90

TABLE 4.2 – *Pourcentage de molécules orientées sur la surface pour les deux hypothèses de géométrie A et B.*

Dans la configuration A, les molécules sont parfaitement perpendiculaires à la surface et dans la configuration B, les molécules sont orientées à 45° par rapport à la surface (Cf. schéma de la figure 4.21). On a également calculé dans le tableau 4.3 l'inclinaison moyenne des molécules dans le cas de molécules organisées à 100% au sein des films.

	Inclinaison pour 100% des molécules de PC_2Lu orientées
3.5 nm	31°
9 nm	36°
12 nm	39°
15 nm	43°

TABLE 4.3 – *Inclinaison moyenne des molécules (en $^\circ$) par rapport à la surface si elles sont à 100% orientées dans la même configuration.*

Ces valeurs sont seulement indicatives car on ne connaît pas la réelle orientation des molécules dans le film. Des expériences de diffraction des rayons X en incidence rasante devraient permettre de clarifier ce point.

4.2.2.6 Conclusion

Nous avons montré ici que le dépôt sur silicium hydrogéné vicinal 4° offre un bon substrat pour guider l'organisation des molécules de PC_2Lu . Le succès de cette organisation est fortement dépendant d'une pression d'évaporation des molécules avoisinant les 10^{-9} mbar. Tout comme le dépôt à haute pression sur la même surface, il n'apparaît pas de couche de mouillage en début de croissance et des agrégats se forment dès le début de la croissance.

L'organisation des molécules au sein des films est bien guidée par la vicinalité de la surface et la diffusion des molécules sur la surface hydrogénée permet aux molécules d'interagir

et de mieux s'organiser sur la surface. Les molécules de Pc_2Lu apparaissent très bien organisées sur les surfaces de silicium Si(100)-2x1 hydrogénées vicinales.

Conclusion et perspectives

Ce manuscrit rapporte une étude approfondie des propriétés optiques particulières de films de *Pc₂Lu* qui se sont révélées être étroitement liées à leur structure. Cela nous a notamment amené à nous intéresser à l'auto-assemblage moléculaire considéré aujourd'hui comme l'une des voies les plus prometteuses pour contrôler efficacement l'organisation des matériaux organiques.

En combinant des outils de caractérisations structurales locales (STM, AFM) et des mesures de spectroscopies globales (SRDS, RAS et NEXAFS), nous avons interprété les propriétés optiques de films de *Pc₂Lu* élaborés sous vide. Nous avons aussi montré comment ces propriétés, reliées à la morphologie des films, sont largement influencées par le type de substrat utilisé, l'épaisseur des films formés et les conditions expérimentales d'élaboration. Les spectres optiques des phtalocyanines se caractérisent par la présence de transitions intenses impliquant des états électroniques $\pi - \pi^*$. L'une de ces transitions optiques, la bande Q située autour de 1,86 eV, s'est révélée être particulièrement sensible à l'environnement chimique et à la structure locale des molécules. Des films organiques réels, élaborés sur verre et sur silicium oxydé, ainsi que des films modèles, élaborés sur Si(100)-2x1 vicinal 4° propre et hydrogéné, ont alors été étudiés.

Les substrats de verre et de silicium oxydé sont utilisés dans nombre d'applications en électronique moléculaire comme par exemple la fabrication de capteurs de gaz fonctionnant sur le principe du transistor à effet de champ. Ceux-ci présentent une surface isotrope et les films formés n'ont pas révélé d'organisation globale par la technique de RAS. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence la formation de cristallites de tailles variables ainsi qu'une modification de la fonction diélectrique des films suivant leur épaisseur.

Le substrat de silicium Si(100)-2x1 vicinal 4° a constitué le substrat modèle de choix lors de cette étude. Plus particulièrement, cette surface à marches est constituée de terrasses dont la taille est du même ordre de grandeur que celle des molécules de *Pc₂Lu*. Lors des pre-

miers instants de croissance, l'organisation des molécules à l'interface substrat-molécules est déterminante car elle gouverne la croissance future de l'assemblage. Cette organisation a été étudiée par STM in-situ et les investigations ont permis de montrer comment les molécules individuelles s'orientent en fonction du type de substrat. Une compétition entre les interactions molécules-substrat et molécules-molécules a alors été mise en évidence. En début de croissance, les molécules se chimisorbent et s'inclinent sur la surface sur le silicium propre très réactif tandis que sur le silicium passivé, les molécules sont physisorbées, elles interagissent entre elles et apparaissent plutôt à plat sur la surface. Il semble néanmoins que la présence des marches influence dans les deux cas la structuration en début de croissance et c'est cette structuration initiale qui guide ensuite la croissance et l'organisation des molécules au sein des films.

La spectroscopie de réflectivité différentielle s'est avérée être une technique performante pour étudier la morphologie et le mode de croissance des films. Ainsi, nous avons pu identifier différentes étapes au cours du dépôt grâce à un suivi en temps réel des spectres optiques. L'évolution de la position de la bande Q a été analysée finement et interprétée grâce à la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett, conduisant à considérer la présence d'un milieu inhomogène formé de cristallites et de vide ainsi que l'anisotropie de forme des cristallites formés. Sur le silicium propre, nous avons montré que les molécules sont dans un premier temps chimisorbées sur la surface formant ainsi une couche de mouillage de 2 nm d'épaisseur environ. Puis, les interactions intermoléculaires entraînent les molécules à former des agrégats de 4-5 nm, taille critique à laquelle l'effet de champ local s'atténue. Ensuite, ces agrégats croissent pour former des cristallites de plus en plus gros et de plus en plus isotropes.

Sur la surface de silicium hydrogénée, les molécules guidées par des interactions intermoléculaires forment, dès le début de croissance, des agrégats dont la taille augmente avec l'épaisseur du film.

Grâce à la technique de RAS, des informations nouvelles et originales sur les films modèles formés ont été obtenues. D'une part, elle nous a renseignés sur l'orientation des molécules dans les films. Présentant une symétrie quatre dans leur plan, des molécules de *PC₂Lu* organisées à plat sur la surface ne donneront pas d'anisotropie en RAS. Or lors de notre étude sur les films modèles, nous avons observé une anisotropie indiquant qu'un nombre important de molécules sont inclinées et orientées dans les films. Nous avons alors pu montrer que le dipôle de transition optique moyen associé aux molécules est parallèle aux marches, la réflectivité résultante étant plus grande le long des marches. Des mesures de RAS en fai-

sant varier l'angle azimutal (ou ADRAS) ont alors été effectuées. Elles nous ont permis de confirmer que le substrat, et plus particulièrement les marches, orientent préférentiellement le dipôle de transition optique associé aux molécules et qu'une seule orientation pour les dipôles de transition est présente dans la couche organique. D'autre part, nous avons pu calculer le taux d'anisotropie global du dipôle optique moyen et estimer le taux de molécules orientées sur la surface pour deux configurations possibles : la molécule perpendiculaire à la surface ou inclinée à 45° sur la surface, cette dernière configuration étant la plus probable. Pour 100% de molécules orientées, l'angle d'inclinaison moyen des molécules a également pu être déterminé. Globalement, nous avons remarqué que le pourcentage de molécules orientées augmente avec l'épaisseur, démontrant l'importance des interactions molécules-molécules au cours de la croissance. Un taux plus important d'organisation a été obtenu pour des films de *Pc₂Lu* élaborés à de basses pressions (10^{-9} mbar pendant le dépôt) sur la surface de silicium hydrogéné confirmant encore une fois l'importance des interactions intermoléculaires. Néanmoins, les films élaborés sur la même surface à des pressions plus hautes (de l'ordre de 10^{-8} mbar) ont montré des molécules moins organisées, jusqu'à 14% seulement dans un film de 40 nm comparé aux 48% obtenus dans le cas de films élaborés sur silicium propre, toujours dans le cas de molécules orientées à 45° de la surface. Ainsi la passivation de la surface semble-t-elle favoriser la formation de films ordonnés, à la condition que les molécules puissent diffuser et interagir sur la surface vicinale avant de former des cristallites. Ceci est compatible avec le fait que la surface vicinale de Si(100)-2x1 influence fortement la structuration des films par la présence de marches et ce, dès le début de croissance.

Par ailleurs, certains films modèles de *Pc₂Lu* ont été contaminés in-situ par la présence d'une micro-fuite dans le bâti de préparation ou ex-situ par l'air ambiant. Nous avons alors observé sur les spectres RAS une modification de la bande Q, celle-ci présentant alors une allure de dérivée, probablement induite par un décalage en énergie de la bande Q entre les deux directions parallèlement ou perpendiculairement aux marches. L'interprétation du phénomène de contamination sur les spectres RAS permet d'envisager l'étude de la réactivité de ces films à l'oxydation (modifications structurales et/ou électroniques).

Plusieurs pistes de recherche s'ouvrent à ce stade du projet, portant notamment sur la réactivité avec des gaz. Suivant les différentes morphologies de films formés, il sera intéressant de suivre la cinétique de réactivité d'un gaz oxydant ou réducteur. Plus particulièrement, afin d'améliorer les capteurs de gaz, il pourra alors être utile de déterminer les performances de transport électronique et d'identifier, par des techniques de spectroscopies électroniques,

les sites d'adsorption des molécules cibles sur la molécule de PC_2Lu suivant les différents systèmes élaborés. En outre, il sera important de définir les facteurs déterminant la stabilité dans le temps ainsi que les facteurs liés à la régénération des films sensibles.

Les résultats obtenus et présentés dans ce manuscrit ouvrent donc la voie à un projet plus large concernant leur application aux capteurs de gaz. Par ailleurs, ils constituent également une recherche originale quant à la caractérisation et l'analyse de la croissance de films auto-assemblés sur les surfaces de silicium pouvant être appliquée à un grand nombre de systèmes dans le domaine émergeant de l'électronique moléculaire.

Bibliographie

- [1] S. Adachi, *Model dielectric constants of Si and Ge*, Phys. Rev. B **38** (1988), 12966.
- [2] V. M. Agranovich, R. D. Atanasovb, and Bassani G. F., *Excitons in organic multiple quantum well structures*, Chem. Phys. Lett. **199** (1992), 621.
- [3] J. Ahlund, J. Schnadt, K. Nilson, E. Gothelid, J. Schiessling, F. Besenbacher, N. Martensson, and C. Puglia, *The adsorption of iron phthalocyanine on graphite : A scanning tunnelling microscopy study* , Surface Science **601** (2007), 3661.
- [4] Y. Alfredsson, B. Brena, K. Nilson, J. Åhlund, L. Kjeldgaard, M. Nyberg, Y. Luo, N. Martensson, A. Sandell, C. Puglia, and H. Siegbahn, *Electronic structure of a vapor-deposited metal-free phthalocyanine thin film*, J. Chem. Phys. **122** (2005), 214723.
- [5] Y. Alfredsson, J. Åhlund, K. Nilson, L. Kjeldgaard, J. N. O’Shea, J. Theobald, Z. Bao, N. Mårtensson, A. Sandell, C. Puglia, and H. Siegbahn, *Phase and molecular orientation in metal-free phthalocyanine films on conducting glass : Characterization of two deposition methods*, Thin Solid Films **493** (2005), 13.
- [6] R. Aroca, R. E. Clavijo, C. A. Jennings, G. J. Kovacs, J. M. Duff, and R. O. Loufty, *Vibrational spectra of lutetium and ytterbium bis-phthalocyanine in thin solid films and SER(R)S on silver island films* , Spectrochimica Acta **45A** (1989), 957.
- [7] D. E. Aspnes, *Above-bandgap optical anisotropies in cubic semiconductors - a visible near ultraviolet probe of surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. B **3** (1985), 1498.
- [8] D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna, and L. T. Florez, *Reflectance-difference spectroscopy system for real-time measurements of crystal-growth*, Appl. Phys. Lett. **52** (1988), 957.

- [9] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Dielectric functions and optical-parameters of si, ge, gap, gaas, gasb, inp, inas, and insb from 1.5 to 6.0 ev*, Phys. Rev. B **27** (1983), 985.
- [10] R. M. A. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland personal library, North-Holland, 1992.
- [11] R. M. A. Azzam, K. A. Giardina, and A. G. Lopez, *Conventional and generalized mueller-matrix ellipsometry using the 4-detector photopolarimeter*, Optical Engineering **30** (1991), 1583.
- [12] A. Bagchi, R. G. Barrera, and B. B. Dasgupta, *Classical local-field effect in reflectance from adsorbed overlayers*, Phys. Rev. Lett. **44** (1980), 1475.
- [13] E. Balan, S. Delattre, D. Roche, L. Segalen, G. Morin, M. Guillaumet, M. Blanchard, M. Lazzeri, Ch. Brouder, and E. Salje, *Line-broadening effects in the powder infrared spectrum of apatite*, Phys. Chem. Min. **38** (2011), 111.
- [14] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, and J. M. Leger, *Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate : tolerance to methanol, stability and kinetics*, J. Elect. Chem. **577** (2005), 223.
- [15] P. A. Barrett, C. E. Dent, and R. P. Linstead, *Phthalocyanines. part vii. phthalocyanine as a co-ordinating group. a general investigation of the metallic derivatives*, J. Chem. Soc. **135** (1936), 1719.
- [16] P. Bassoul, M. Bouvet, and J. Simon, *Relationship between the structure and the electrical properties of lutetium bisphthalocyanine thin films*, Synthetic Metals **61** (1993), 133.
- [17] R. T. Bayard and D. Alpert, *Extension of the low pressure range of the ionization gauge*, Rev. Sci. Instrum. **21** (1950), 571.
- [18] U. Beckers, O. Stenzely, S. Wilbrandt, U. Falke, and C. Von Borczyskowski, *The optical absorption of ultrathin organic molecular films : the thickness dependence of the absorption line position*, J. Phys. Condens. Matter **10** (1998), 1721.
- [19] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 930.

- [20] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57.
- [21] J. J. Boland, *Scanning tunnelling microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces*, Adv. Phys. **42** (1993), 129.
- [22] M. Born and E. Wolf, *Principle of optics*, Pergamon Press, UK, 1959.
- [23] F. Bournel, S. Carniato, G. Dufour, J.-J. Gallet, V. Ilakovac, S. Rangan, F. Rochet, and F. Sirotti, *Adsorption of acetonitrile ch3cn on si(111)7x7 at room temperature studied by synchrotron radiation core-level spectroscopies and excited-state density functional theory calculations*, Phys. Rev. B **73** (2006), 125345.
- [24] M. Bouvet, *Phtalocyanines et naphtalocyanines radicalaires : semi-conducteurs moléculaires intrinsèques*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1992), 1.
- [25] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch, and F. G. Tournilhac, *Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor*, Sensors and Actuators B **73** (2001), 63.
- [26] A. Braun and J. Tcherniac, *The products of the action of acet-anhydride on phthalamide*, J. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **40** (1907), 2709.
- [27] J. Bufler, M. Abraham, M. Bouvet, J. Simon, and W. Göpel, *Growth and electronic properties of ultrathin lutetium diphthalocyanine films studied by electron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **95** (1991), 8459.
- [28] C. Cadiou, *Synthèse et applications de bisphthalocyanines de lutetium portant des chaînes hydrophiles et hydrophobes*, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale (2000), 1.
- [29] X. P. Cao and R. J. Hamers, *Silicon surfaces as electron donor acceptors : dative bonding of amines with Si(100) and Si(111) surfaces*, J. Am. Chem. Soc. **123** (2001), 10988.
- [30] C. Castillo, R. A. Vazquez-Nava, and B. S. Mendoza, *Reflectance anisotropy for porphyrin octaester Langmuir- Schaefer films*, Phys. Stat. Sol. C **0** (2003), 2971.

- [31] D. J. Chadi, *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43** (1979), 43.
- [32] DJ. Chadi, *Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), 1691.
- [33] A. T. Chang and J. C. Marchon, *Preparation and characterization of oxidized and reduced forms of lutetium diphthalocyanine*, Inorg. Chim. Acta Lett. **53** (1981), L241.
- [34] G. Clarisse and M. T. Riou, *Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines* , Inorg. Chim. Acta **130** (1987), 139.
- [35] R. E. Clavijo, D. Battisti, R. Aroca, G. J. Kovacs, and C. A. Jennings, *Surface-Enhanced Raman Spectra and Gas Chemisorption of Langmuir-Blodgett Layers of Lutetium and Ytterbium Diphthalocyanines*, Langmuir **8** (1992), 113.
- [36] R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, and B. Abeles, *Optical properties of granular silver and gold films*, Phys. Rev. B **8** (1973), 3689.
- [37] R. J. Cole, B. G. Frederick, and P. Weightman, *Substrate dependence of adlayer optical response in reflectance anisotropy spectroscopy* , J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998), 3088.
- [38] A. T. Davidson, *The effect of the metal atom on the absorption spectra of phthalocyanine films* , J. Chem. Phys. **77** (1982), 168.
- [39] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons - translated by M. Kasha and M. Oppenheimer*, McGraw-Hill, New York (1962).
- [40] A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, and R. Weiss, *Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium(III) phthalocyanine derivatives : LuPc₂.CH₂Cl₂ and [LuPc(OAc)(H₂O)₂].H₂O.2CH₃OH* , Inorg. Chem. **24** (1985), 3162.
- [41] R. Del Sole, *Microscopic theory of optical properties of crystal surfaces*, Sol. Stat. Comm. **37** (1981), 537.
- [42] R. Denecke, P. Vaterlein, M. Bassler, N. Wassdahl, A. Nilsson, J. E. Rubensson, J. Nordgren, N. Martensson, and R. Nyholm, *Beamline i511 at max ii, capabilities and performance*, J. El. Spec. Rel. Phen. **101-103** (1999), 971.

- [43] L. Ding, C. Himcinschi, M. Friedrich, and D. R. T. Zahn, *Optical investigation of CuPc thin films on vicinal Si(111)* , Phys. Stat. Sol. C **7** (2010), 312.
- [44] E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, P. Seymour, and C. C. Leznoff, *Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines* , Am. Chem. Soc. **89** (1985), 5698.
- [45] I. Ekvall, Wahlstrom ; E., D. Claesson, H. Olin, and E. Olsson, *Preparation and characterization of electrochemically etched w tips for stm*, Meas. Sci. Technol. **10** (1999), 11.
- [46] M. M. El-Nahass, Z. El-Gohary, and H. S. Soliman, *Structural and optical studies of thermally evaporated CoPc thin films*, Optics and Laser Technology **35** (2003), 523.
- [47] M. Fendrich and J. Krug, *Ehrlich-Schwoebel effect for organic molecules : Direct calculation of the step-edge barrier using empirical potentials* , Phys. Rev. B **76** (2007), 121302.
- [48] M. A. Filler and S. F. Bent, *The surface as molecular reagent : organic chemistry at the semiconductor interface - Review*, Progress in Surface Science **73** (2003), 1.
- [49] A.J. Fisher and P.E. Blochl, *Adsorption and scanning-tunneling-microscope imaging of benzene on graphite and MoS2*, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), 3263.
- [50] A. M. Fox, *Optical properties of solids*, Oxford, New-York, 2001.
- [51] F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*, Proc. R. Soc. London A **198** (1949), 205.
- [52] B. Gallas, J. Rivory, H. Arwin, F. Vidal, and M. Stchakovsky, *Monitoring the alpha- to beta-phase transition in mnas/gaas(001) thin films as function of temperature*, Phys. Stat. Sol. A **205** (2008), 863.
- [53] J. Gardener, J. H. G. Owen, K. Miki, and S. Heutz, *A scanning tunnelling microscopy investigation into the initial stages of copper phthalocyanine growth on passivated silicon surfaces*, Surface Science **602** (2008), 843.
- [54] C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, R. Paolesse, A. Froiio, E. Dalcanale, T. Berzina, C. Di Natale, and A. D'Amico, *Structure-dependent optical anisotropy of porphyrin Langmuir-Schaefer films* , Surface Science **521** (2002), 645.

- [55] J. E. Goose, E. L. First, and P. Clancy, *Nature of step-edge barriers for small organic molecules*, Phys. Rev. B **81** (2010), 205310.
- [56] Y. Gorbunova, M. L. Rodriguez-Mendez, I. P. Kalashnikova, L. G. Tomilova, and J. A. DeSaja, *Langmuir-Blodgett Films of Bis(octakispropyloxy)Samarium Bisphthalocyanine. Spectroscopic and Gas-Sensing Properties*, Langmuir **17** (2001), 5004.
- [57] G. Guillaud, J. Simon, and J. P. Germain, *Metallophthalocyanines :gas sensors, resistors and field effect transistors*, Coord. Chem. Rev. **178** (1998), 1433.
- [58] K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa, and H. Shigekawa, *How to fabricate a defect free si(100) surface*, J. Vac. Sci. Technol. A **18** (2000), 1933.
- [59] F. J. Himpsel and D. E. Eastman, *Photoemission studies of intrinsic surface states on si(100)*, J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979), 1297.
- [60] K. Hingerl, D. E. Aspnes, I. Kamiya, and L. T. Florez, *Relationship among reflectance difference spectroscopy, surface photoabsorption, and spectroellipsometry*, **63** (1993), 885.
- [61] K. Hingerl, R. E. Balderas-Navarro, A. Bonanni, P. Tichopadek, and W. G. Schmidt, *On the origin of resonance features in reflectance difference data of silicon*, App. Surf. Sci. **175-176** (2001), 769.
- [62] Z. Z. Ho, C. Y. Ju, and W. M. Hetherington III, *Third harmonic generation in phthalocyanines*, J. Appl. Phys. **62** (1987), 716.
- [63] B. N. Holland, G. Gavrila, D. R. T. Zahn, A. A. Cafolla, C. McGuinness, and I. T. McGovern, *Adsorption of lead phthalocyanine on the hydrogen-passivated Ge(001)-2x1 surface*, Phys. Stat. Sol. C **7** (2010), 218.
- [64] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, *Wsxm : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology* rid c-4539-2011, Rev. Sci. Instrum. **78** (2007), 013705.
- [65] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers, *Scanning tunneling microscopy of cyclic unsaturated organic molecules on si(001)*, Appl. Phys. A **66** (1998), S553.

- [66] Y. S. Huang, J. H. Jou, and J. M. Weng, W. K. Liu, *High-efficiency white organic light-emitting devices with dual doped structure*, Appl. Phys. Lett. **80** (2002), 2782.
- [67] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy : principles and applications*, Springer-Verlag, New-York, 1995.
- [68] N. Ishikawa, O. Ohno, and Y. Kaizu, *Electronic states of bis(phthalocyaninato) lutetium radical and its related compounds : The application of localized orbital basis set to open-shell phthalocyanine dimers*, J. Phys. Chem. **97** (1993), 1004.
- [69] Jaeger, *Simple single-beam uv/vis spectrophotometer*, July 2006.
- [70] H.A. Jahn and E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy* , Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences **161** (1937), 220.
- [71] R. Jones, R. A. Hunter, and K. Davidson, *Ordered Langmuir-Blodgett films of a substituted lutetium bisphthalocyanine* , Thin Solid Films **250** (1994), 249.
- [72] R. Jones, A. Krier, and K. Davidson, *Structure, electrical conductivity and electrochromism in thin films of substituted and unsubstituted lanthanide bisphthalocyanines*, Thin Solid Films **298** (1997), 228.
- [73] S. Kahlal, A. Mentec, A. Pondaven, M. L'Her, and J-Y. Saillard, *Substituent effect in unsymmetrical lutetium bisphthalocyanines : a dft analysis*, New J. Chem. **33** (2009), 574.
- [74] R. Kaplan, *LEED study of the stepped surface of vicinal Si(100)*, Surface Science **93** (1980), 145.
- [75] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. A. El-Bayoumi, *The exciton model in molecular spectroscopy*, Pure Appl. Chem. **11** (1965), 371.
- [76] K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y. F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, and J. Takeya, *Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III)- and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules*, J. Am. Chem. Soc. **131** (2009), 9967.

- [77] L. Kipp, D. K. Biegelsen, J. E. Northrup, L. E. Swartz, and R. D. Bringans, *Reflectance difference spectroscopy : Experiment and theory for the model system si(001) :as and application to si(001)*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 2810.
- [78] I. S. Kirin and P. N. Moskalev, Russ. J. Inorg. Chem. **37** (1965), 265.
- [79] R. Konecny and D. J. Doren, *Adsorption of water on Si(100)-(2x1) : A study with density functional theory*, J. Chem. Phys. **106** (1997), 2426.
- [80] L. Landau, E. Lifchitz, and L. Pitaevskii, *Électrodynamique des milieux continus*, Éditions MIR, 1969.
- [81] L. Liu, J. Yu, N. O. L. Viernes, J. S. Moore, and J. W. Lyding, *Adsorption of cobalt phthalocyanine on si(100)2x1 and si(100)2x1 :h surfaces studied by scanning tunnelling microscopy and spectroscopy*, Surf. Sci. **516** (2002), 118.
- [82] Y. Liu, K. Shigehara, and A. Yamada, *Purification of lutetium diphthalocyanine and electrochromism of its Langmuir-Blodgett films*, Thin Solid Films **179** (1989), 303.
- [83] Z. T. Liu, H. S. Kwok, and A. B. Djurisic, *The optical functions of metal phthalocyanines*, J. Phys. D : Appl. Phys. **37** (2004), 678.
- [84] E. A. Lucia and F. D. Verderame, *Spectra of polycrystalline phthalocyanines in the visible region*, J. Chem. Phys. **48** (1968), 2674.
- [85] M. Maitrot, G. Guillaud, B. Boudjema, J. J. André, H. Strzelecka, J. Simon, and R. Even, *Lutetium bisphthalocyanine : the first molecular semiconductor. conduction properties of thin film of p- and n-doped materials*, Chem. Phys. Lett. **133** (1987), 59.
- [86] L. Mantese, U. Rossow, and D.E. Aspnes, *Surface-induced optical anisotropy of oxidized, clean, and hydrogenated vicinal si(001) surfaces*, App. Surf. Sci. **107** (1996), 35.
- [87] D. Markovitsi, T-H. Tran-Thi, R. Even, and J. Simon, *Near infrared absorption spectra of lanthanide bis-phthalocyanines*, Chem. Phys. Lett. **137** (1987), 107.
- [88] J. C. Maxwell Garnett, *Colours in metal glasses and in metallic films*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **203** (1904), 385.

- [89] J. F. McGilp, *Optical characterisation of semiconductor surfaces and interfaces*, Prog. Surf. Sci. **49** (1995), 1.
- [90] J. D. McIntyre and D. E. Aspnes, *Differential reflection spectroscopy of very thin surface films*, Surface Science **24** (1971), 417.
- [91] C. E. Meloan, *Elementary infrared spectroscopy*, Macmillan, New-York, 1963.
- [92] M. M'Sadak, J. Roncali, and F. Garnier, *Rare-earth substitution effect on the electrochemical properties of lanthanide diphthalocyanines*, J. Electroanal. Chem. **189** (1985), 99.
- [93] Y. Murata and M. Kubota, *Order-disorder transition on Si(001)*, Phase Transitions **53** (1995), 125.
- [94] K. Nilson, J. Åhlund, B. Brena, E. Göthelid, J. Schiessling, N. Mårtensson, and C. Puglia, *Scanning tunneling microscopy study of metal-free phthalocyanine monolayer structures on graphite*, J. Chem. Phys. **127** (2007), 114702.
- [95] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn, *Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies*, Phys. Rev. **105** (1957), 1676.
- [96] E. Orti, J. L. Brédas, and C. Clarisse, *Electronic structure of phthalocyanines : Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals*, J. Chem. Phys. **92** (1990), 1228.
- [97] N. Papageorgiou, E. Salomon, T. Angot, J. M. Layet, L. Giovanelli, and G. Le Lay, *Physics of ultra-thin phthalocyanine films on semiconductors*, Prog. Surf. Sci. **77** (2004), 139–170.
- [98] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M. L. Rodríguez-Méndez, and J. A. de Saja, *On the effect of ammonia and wet atmospheres on the conducting properties of different lutetium bisphthalocyanine thin films*, Thin Solid Films **516** (2008), 9012.
- [99] M. Passard, *Analyse et modélisation de l'action des gaz sur des semi-conducteurs organiques (phthalocyanines) pour l'application aux capteurs de gaz*, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (1995), 1.

- [100] M. Passard, J. P. Blanc, and C. Maleysson, *Gaseous oxidation and compensating reduction of lutetium bis-phthalocyanine and lutetium phthalo-naphthalocyanine films*, Thin Solid Films **271** (1995), 8.
- [101] H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche, and T. Fritz, *Formation of solid-state excitons in ultrathin crystalline films of PTCDA : From single molecules to molecular stacks*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 097403.
- [102] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo, and T. Fritz, *In situ differential reflectance spectroscopy of thin crystalline films of ptcda on different substrates*, Phys. Rev. B **71** (2005), 165207.
- [103] D. Qi, J. Sun, X. Gao, L. Wang, S. Chen, K. P. Loh, and A ; T. S. Wee, *Copper phthalocyanine on hydrogenated and bare diamond (001)-2x1 : Influence of interfacial interactions on molecular orientations*, Langmuir **26** (2010), 165.
- [104] A. K. Ray, J. Exley, Z. Ghassemlooy, D. Crowther, M. T. Ahmet, and J. Silver, *Optical absorption in metal bisphthalocyanine sublimed films*, Vacuum **61** (2001), 19.
- [105] A. K. Ray, A. V. Nabok, A. K. Hassan, J. Silver, P. Marsh, and T. Richardson, *Optical studies on composite Langmuir-Blodgett films containing ytterbium bis-phthalocyanine*, Philo. Mag. B **79** (1999), 1005.
- [106] J. M. Robertson, R. P. Linstead, and C. E. Dent, *Molecular weights of the phthalocyanines*, Nature **135** (1935), 506.
- [107] F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, N. Motta, A. Sgarlata, M. N. Piancastelli, and M. De Crescenzi, *Copper phthalocyanine on Si(111)-7 X 7 and Si(OOl)-2 X 1 : an XPS/AES and STM study*, Surface Science **319** (1994), 10.
- [108] M. L. Rodriguez-Mendez, R. Aroca, and J. A. DeSaja, *Electrochromic Properties of Langmuir-Blodgett Films of Bisphthalocyanine Complexes of Rare Earth Elements*, Chem. Mater. **4** (1992), 1017.
- [109] A. Saedi, R. P. Berkelaar, A. Kumar, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, *Adsorption of cu phthalocyanine on pt modified ge(001) : A scanning tunneling microscopy study*, Phys. Rev. B **82** (2010), 165306.

- [110] Saiht, *General principle of arpes*, June 2009.
- [111] M. Scarselli, G. Ercolani, P. Castrucci, D. Monti, G. Bussetti, M. Russo, C. Goletti, P. Chiaradia, R. Paolesse, and M. De Crescenzi, *A combined scanning tunneling microscopy and reflectance anisotropy spectroscopy investigation of tetraphenylporphyrin deposited on graphite* , Surface Science **601** (2007), 2607.
- [112] W. G. Schmidt, F. Bechstedt, and J. Bernholc, *Terrace and step contributions to the optical anisotropy of si(001) surfaces*, Phys. Rev. B **63** (2001), 045322.
- [113] A. Schutze, U. Weber, J. Zacheja, D. Kohl, W. Mokwa, M. Rospert, and J. Werno, *A new microstructured silicon substrate for ultrathin gas-sensitive films* , Sensors and Actuators A **37-38** (1993), 751.
- [114] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, *Step motion on crystal surfaces* , J. Appl. Phys. **37** (1966), 3682.
- [115] F. Seidel, M. Fronk, C. Himcinschi, V. Chis, and Zahn D. R. T., *Spectroscopic ellipsometry and reflection anisotropy spectroscopy of lutetium diphthalocyanine films on silicon* , Phys. Stat. Sol. C **7** (2010), 222.
- [116] S. Selci, F. Ciccacci, G. Chiarotti, P. Chiaradia, and A. Cricenti, *Surface differential reflectivity spectroscopy of semiconductor surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **5** (1987), 327.
- [117] R. Shioda and J. Van der Weide, *Observation of hydrogen adsorption on si(100) by reflectance difference spectroscopy*, App. Surf. Sci. **130** (1998), 266.
- [118] J. Stephan and L. Brehmer, *Dynamic Monte Carlo simulation of organic molecular beam deposition : influence of growth parameters on film morphology* , Synthetic Metals **109** (2000), 333.
- [119] J. Stöhr, *Nexafs spectroscopy*, in : Springer series in surface science, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [120] S. Stoyanov, *New development in the theory of MBE growth of Si : a confrontation with experiment*, Appl. Surf. Sci. **60-61** (1992), 55.

- [121] I. N. Stranski and R. Kaischew, *Crystal growth and crystal nucleation* , Phys. Z. **36** (1935), 393.
- [122] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*, John wiley and sons, London, 2004.
- [123] L. D. Sun, G. Weidlinger, M. Denk, R. Denk, M. Hohage, and P. Zeppenfeld, *Stranski-krastanov growth of para-sexiphenyl on cu(110)-(2x1)o revealed by optical spectroscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (2010), 14706.
- [124] Y. Suzuki, M. Hietschold, and D. R. T. Zahn, *Growth of copper phthalocyanine on hydrogen passivated vicinal silicon(111) surfaces*, Applied Surface Science **252** (2006), 5449.
- [125] B. S. Swartzentruber, N. Kitamura, M. G. Lagally, and M. B. Webb, *Behavior of steps on Si(001) as a function of vicinality*, Phys. Rev. B **47** (1993), 13432.
- [126] K. Terakura, T. Yamasaki, and Y. Morikawa, *Structural phase transition on Si(001) and Ge(001) surfaces* , Phase Transitions **53** (1995), 143.
- [127] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31** (1985), 805.
- [128] M. Toader, M. Knupfer, D. R. T. Zahn, and M. Hietschold, *Initial Growth of Lutetium(III) Bis-phthalocyanine on Ag(111) Surface*, J. Am. Chem. Soc. **133** (2011), 5538.
- [129] S. Van Dijken, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, *Energetics and structure of the stable and unstable biatomic step edges of Si(001)* , Surf. Rev. & Lett. **5** (1998), 15.
- [130] T. C. VanCott, Z. Gasyna, P. N. Schatz, and M. E. Boyle, *Magnetic circular dichroism and absorption spectra of lutetium bis(phthalocyanine) isolated in an argon matrix*, J. Phys. Chem. **99** (1995), 4820.
- [131] M. Volmer and A. Weber, *Germ-formation in oversaturated figures*, Z. Phys. Chem. **119** (1926), 277.
- [132] N. Witkowski, R. Coustel, O. Pluchery, and Y. Borensztein, *Ras : An efficient probe to characterize si(001)-(2x1) surfaces*, Surface Science **600** (2006), 5142.

- [133] N. Witkowski, F. Hennies, A. Pietzsch, S. Mattsson, A. Fohlisch, W. Wurth, M. Nagasono, and M. N. Piancastelli, *Polarization and angle-resolved NEXAFS of benzene adsorbed on oriented single-domain Si(001)-2x1 surfaces* , Phys. Rev. B **68** (2003), 115408.
- [134] J. G. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell*, Advanced Materials **17** (2005), 66.
- [135] J. T. Yates, *A new opportunity in silicon-based microelectronics*, Science **279** (1998), 335.
- [136] X.F. Zhang, Q. Xi, and J. Zhao, *Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies : controlled formation and photosensitizing properties*, J. Mat. Chem. **20** (2010), 6726.
- [137] Y. Zhang, P. Guan, H. Isshiki, M. Chen, M. Yamashita, and Komeda T., *Bis(phthalocyaninato)yttrium grown on Au(111) : Electronic structure of a single molecule and the stability of two-dimensional films investigated by scanning tunneling microscopy/spectroscopy at 4.8 K*, Nano. Res. **3** (2010), 604.