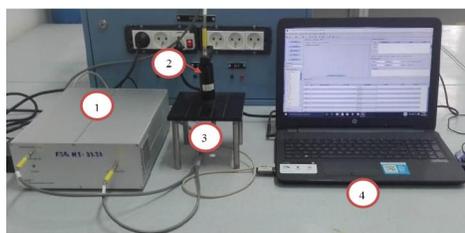


Faculté des Sciences de Gabès

Département de physique



TRAVAUX PRATIQUES



MRPMN2



2020-2021

Introduction

Ce document comporte une compilation d'extraits de plusieurs ressources pédagogiques et de notions expérimentales. C'est un support pour les travaux pratiques qui sera complété par les explications en salle. En plus de son insuffisance, il peut contenir des erreurs dans sa première version.

Après une introduction commune aux trois manipulations de cette série (*pages 3–7*), on trouve des informations relatives à

- spectroscopie d'absorption uv-visible (*pages 8–15*)
- reflectométrie (*pages 16–23*)
- spectroscopie de la photoluminescence (*pages 24–27*)

SPECTROSCOPIE OPTIQUE

1 Introduction

En général, les méthodes de caractérisation optiques permettent des contrôles dimensionnels, morphologiques et physicochimiques. Elles permettent aussi d'accéder à des propriétés électroniques directement ou à travers certains modèles. Cette série de manipulations est une initiation à trois techniques de caractérisation optique : la spectroscopie de l'absorption (SA), la spectroscopie de la réflectance (SR) et la spectroscopie de la fluorescence (SF, une dérivée de la spectroscopie de la photoluminescence). Les bases théoriques et expérimentales de ces techniques sont les mêmes. La différence réside dans la grandeur mesurée et dans l'approche de l'analyse. Nous allons décrire la partie commune puis les parties spécifiques.

2 Notions de base pour la conduite de l'expérience

Les techniques SA, SR et SF, comme d'ailleurs les autres méthodes de caractérisation optique, reposent sur l'interaction rayonnement matière. La première exigence porte sur l'échantillon qui doit être propre et lisse (*qui a subi une opération de polissage*) pour minimiser la diffusion de la lumière et la perte en intensité.

Ensuite, pour pouvoir analyser, on doit fixer ou déterminer la longueur d'onde de la lumière impliquée (*l'un des paramètres des expériences d'optique*). Le montage comporte toujours un dispositif de dispersion pour extraire une lumière monochromatique d'une lumière polychromatique. Le schéma commun relatif à ces trois techniques est représenté sur la figure 1.

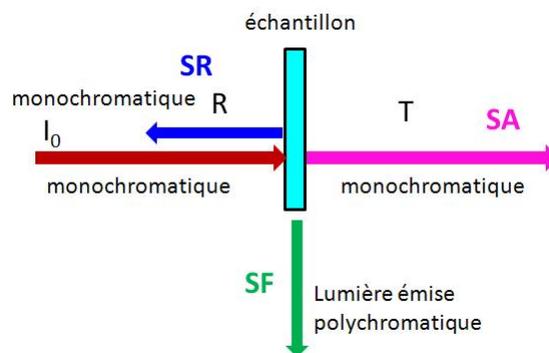


FIGURE 1 – Schéma de principe commun à la spectroscopie de la réflectance, de l'absorption et de la fluorescence

2.1 Dispersion d'une lumière polychromatique

Pour analyser une lumière polychromatique, on la disperse par un spectromètre (ou monochromateur) à prisme, à réseau de diffraction (*le plus utilisé*) ou à dispositif de Fabry et Pérot.

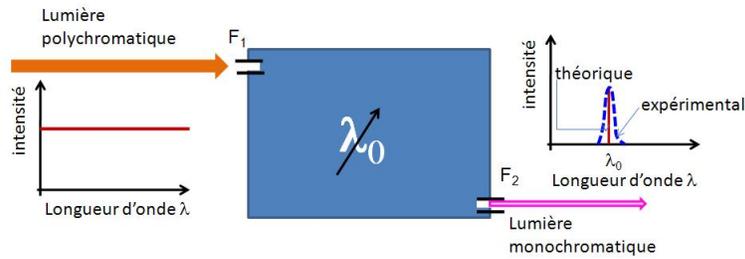


FIGURE 2 – Fonction de transfert d'un spectromètre

Son schéma de principe et sa fonction de transfert sont schématisés sur la figure 2.

Un spectromètre est caractérisé par sa résolution qui dépend du pas du réseau et de l'ordre d'interférence. Souvent on travaille à l'ordre 1 (*pour lequel le signal est plus intense*). En plus, il n'est pas facile et pratique de changer de réseau dans un spectromètre. On agit alors sur la résolution en modifiant les largeurs des fentes F_1 et F_2 .

La résolution augmente en diminuant la largeur de la fente mais aussi l'intensité du signal diminue. Il y a un compromis à faire entre la qualité du signal obtenu et la résolution des raies.

La figure 3 illustre l'évolution d'un spectre en réduisant la largeur des fentes.

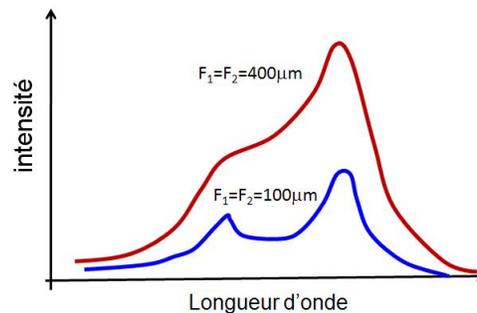


FIGURE 3 – Effet de la largeur des fentes du spectromètre sur l'allure d'un spectre

REMARQUE : la résolution est définie par le critère de Rayleigh : deux raies sont résolues si le maximum de l'une coïncide avec le minimum de l'autre (voir figure 3).

2.2 Conservation de l'énergie

En laissant de côté, l'émission de la lumière par l'échantillon (*puisque c'est un phénomène qui ait lieu ultérieurement aux autres*), l'intensité incidente I_0 se répartit en intensité réfléchie I_R , transmise I_T et absorbée I_A . La conservation de l'énergie impose

$$I_0 = I_R + I_T + I_A$$

où en normalisant par rapport I_0 .

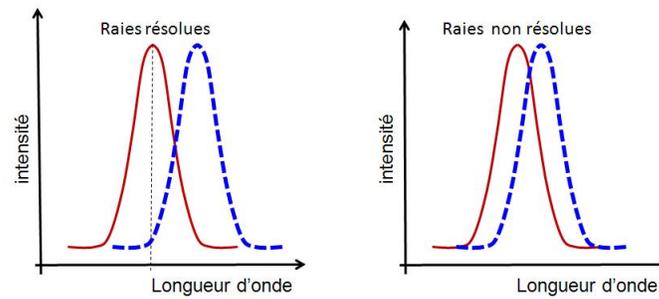


FIGURE 4 – Résolution des raies selon le critère de Rayleigh

$$1 = R + T + A$$

où la réflectance $R = \frac{I_R}{I_0}$, la transmittance $T = \frac{I_T}{I_0}$ et l'absorption $A = \frac{I_A}{I_0}$. (L'absorbance usuellement utilisée est liée à l'absorption).

Evidemment R et T peuvent être mesurée directement mais A est déduite par $1 - R - T$. Des expressions simplifiées peuvent être obtenues lorsque l'une des grandeurs r , T ou A est négligeable selon l'épaisseur, la transparence et la conductivité de l'échantillon.

2.3 Mesure et traitement du signal

La mesure de l'intensité lumineuse passe par une conversion optique/électrique ou photovoltaïque. On utilise alors un détecteur (*diode, photomultiplicateur,...*) dont -on doit connaître la fonction de transfert. Ensuite le signal électrique utile est soumis à des opérations de filtrage et de traitement pour l'extraire du bruit dans lequel il est généralement noyé. Dans cette série de manipulations, les opérations de traitement du signal sont opaques à l'utilisateur des appareils. Elles sont optimisées par le constructeur.

2.4 Réglage optique

Le réglage optique dans ces expériences est aussi assuré par le constructeur. Il ne faut pas procéder à des modifications mécaniques qui peuvent provoquer le dérèglement de l'appareil. La mise en place de l'échantillon est généralement facile à faire.

(REMARQUE : Sur le banc ou un réglage optique est nécessaire, ce dernier revient toujours à des opérations d'alignement des axes optique et de focalisation et il est souvent difficile à réaliser)

2.5 L'absorption de la radiation

Comme il a été dit auparavant, la spectroscopie optique fait intervenir l'interaction rayonnement matière et cette dernière nécessite une description quantique. En général, les électrons représentent l'entité impliquée et ils sont excités d'un état caractérisé par un niveau d'énergie E_i vers un état d'énergie E_f par la radiation incidente. On utilise le coefficient d'absorption

$\alpha(h\nu)$ pour décrire la variation de l'intensité lumineuse I lorsque la lumière excitatrice traverse l'échantillon.

$$\alpha = \frac{1}{I} \frac{dI}{dx}$$

Pour un photon d'énergie $h\nu$, le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ est proportionnel :

- à la probabilité de transition P_{if} d'aller de l'état initial i vers l'état final f .
- à la densité d'électrons occupant l'état initial n_i
- à la densité des places disponibles l'état final n_f .

On doit aussi sommer sur toutes les paires de transitions possibles reliant les états séparés par une différence d'énergie égale à $h\nu$:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f$$

Nous allons considérer dans la suite le cas d'un semiconducteur non dopé à $0K$. On considère toutes les transitions possibles où le vecteur d'onde est conservé, i.e. que la probabilité de transition P_{if} est indépendante de l'énergie du photon. Chaque état initial d'énergie E_i est donc couplé à un état final d'énergie E_f où :

$$E_f = h\nu + E_i$$

Pour des bandes paraboliques (figure 5), on a :

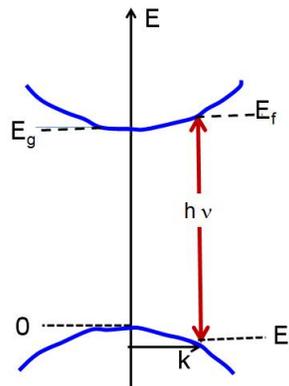


FIGURE 5 – Niveau d'énergie dans l'approximation des bandes paraboliques

$$E_f = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$$

Il en résulte

$$E_f - E_i - E_g = h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_{e^*}} + \frac{1}{m_{h^*}} \right)$$

La densité d'états directement associés est donnée par

$$\begin{aligned} N(h\nu)d(h\nu) &= \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^2} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \end{aligned}$$

où m_r est la masse réduite ($\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$).

On en déduit que le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha(h\nu) = A_1 (h\nu - E_g)^{1/2}$$

avec A_1 de l'ordre de $10^5 \text{ cm}^{-1} (\text{eV})^{-1/2}$.

La figure 6 illustre la variation de α avec l'énergie du photon.

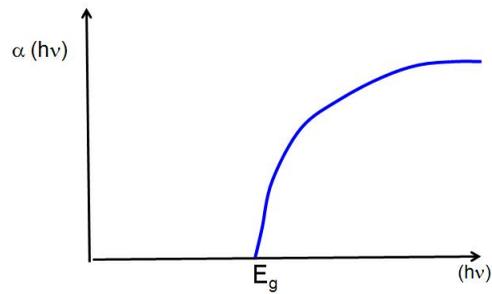


FIGURE 6 – Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons

3 Caractérisation par spectroscopie uv-visible

3.1 Principe et mode opératoire

La spectroscopie UV-visible-NIR sensible aux transitions électroniques dans la matière, met en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolets (*inférieures à 400 nm*), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (*supérieures à 750nm*). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les électrons subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident.

L'instrument utilisé pour étudier ce phénomène est appelé **spectrophotomètre UV-Visible-NIR**. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I_0) avant ce passage pour donner la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ habituellement exprimée en (%). (*certaines instruments permettent de mesurer aussi le coefficient de réflexion R*).

Un spectre typique est représenté sur la figure 7. Il comporte

- Une région de forte absorption dans l'ultraviolet ($360nm < \lambda < 400nm$) qui correspond à l'absorption fondamentale. Cette absorption est due à la transition inter-bande dans le matériau (*transition de la bande de valence vers la bande de conduction*).
- Une région présentant des franges d'interférences dans le visible, dont l'exploitation nous permet de déterminer l'indice de réfraction.

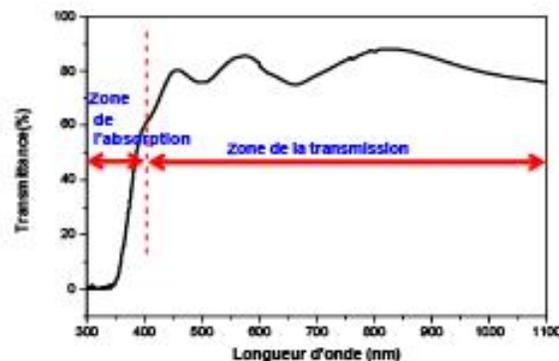


FIGURE 7 – spectre typique de transmittance

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est représenté sur la figure 8.

La lumière polychromatique issue d'une source appropriée (*lampe à xénon dans le cas de cette manipulation*) est dispersée par un monochromateur à réseau. Dans un instrument à double faisceaux, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse l'air d'absorbance nulle (*ou un échantillon de référence connu*), l'autre passe par l'échantillon. La lumière traversant l'échantillon et la

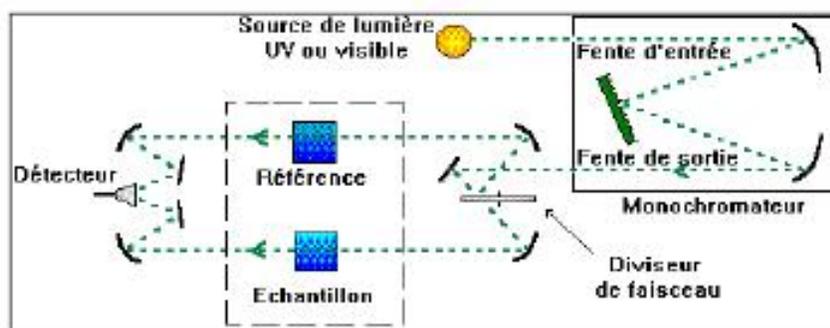


FIGURE 8 – Représentation schématique du spectrophotomètre.

référence est collectée par un détecteur qui la convertit en signal électrique (*qui subira ensuite des opérations d'amplification et de filtrage*).

Dans cette manipulation, on utilise un spectrophotomètre UV-Visible de type Agilent Cary 60 (*figure 9*) dont la gamme spectrale s'étend de 190nm à 1100nm.



FIGURE 9 – Spectrophotomètre Agilent Cary 60

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde $\lambda(nm)$.

Les nouveaux spectrophotomètres sont des instruments compacts commandés par des logiciels. Il est souvent recommandé de ne pas toucher aux modules optiques et mécaniques de l'instrument comme le conseille le constructeur de Agilent Cary 60 (*figure 10*).

Le mode opératoire se limite à :

- positionner correctement l'échantillon
- choisir les paramètres de mesures (*gamme de longueur d'onde, largeurs des fentes, ...*)
- enregistrer le spectre

Les spectres obtenus peuvent être analysés selon différents modèles et lois et des grandeurs physiques peuvent être déduites. La validité de ces grandeurs dépendra de l'acquisition du spectre, de l'adéquation du modèle et de la rigueur de l'analyse.

Modules, Covers and Panels

The Cary 60 spectrophotometer module that operators and other personnel will routinely access is the sample compartment module.

The only other cover and panel that is customer accessible is the main cover and lamp module and is to be removed ONLY when changing the lamp module and aligning it. Consult the Cary WinUV Help for instructions and safety information.

Any other panels or covers that are retained by screws on the spectrophotometer and accessories may be opened ONLY by Agilent service engineers.

FIGURE 10 – Consignes du constructeur de Agilent Cary 60

3.2 Analyse des spectres de transmission

3.2.1 Coefficient d'absorption

Si on néglige les réflexions sur toutes les interfaces (*air/couche, couche/substrat et substrat/air*), le coefficient d'absorption α d'un film d'épaisseur d est relié à la transmittance par

$$T = e^{-\alpha d}$$

On en déduit le coefficient d'absorption

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d(\text{cm})} \text{Log} \frac{1}{T}$$

Connaissant l'épaisseur de la couche d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie $h\nu(\text{eV}) (= \frac{1239}{\lambda(\text{nm})})$.

REMARQUE : Si la réflectance R peut être mesurée, alors

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d(\text{cm})} \text{Log} \frac{(1-R)^2}{T}$$

3.2.2 Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le domaine de forte absorption, α s'exprime en fonction de la largeur de la bande interdite E_g selon l'équation

$$\alpha(h\nu) = A_2(h\nu - E_g)^n$$

où A_2 est constante liée au matériau et n est un coefficient égal à $\frac{1}{2}$ pour un matériau à transition directe et 2 pour un matériau à transition indirecte.

En traçant $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer le gap du matériau à partir de la partie linéaire de la courbe (figure 11).

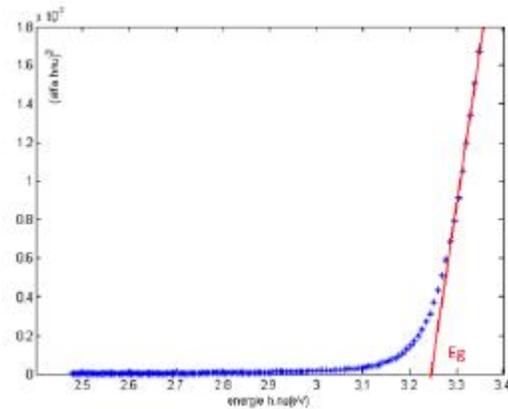


FIGURE 11 – Détermination du gap à partir d'un spectre d'absorption

Dans le cas où l'épaisseur d est inconnue, on peut tracer αd (dite constante optique) au lieu de d .

3.2.3 Energie d'Urbach

Un autre paramètre important permettant de caractériser le désordre d'un matériau est l'énergie d'Urbach E_u . Il correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. Cette énergie est interprétée comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite (cf. figure 12).

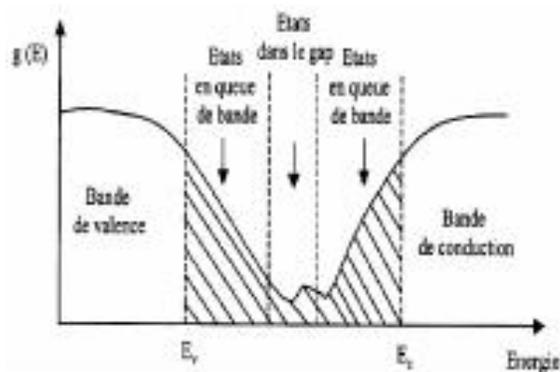


FIGURE 12 – Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

Dans les couches minces, les atomes du réseau ne sont pas dans une position idéale, il apparaît

ce qu'on appelle des " désordres ". Dans ce cas, les bords de bande décrits dans les réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite du côté de la bande de valence et de la bande de conduction et des états étendus se trouvent pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v (cf. *figure 12*). A partir de la relation suivante

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}}$$

et en traçant $\text{Log}\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut déduire la valeur de l'énergie d'Urbach E_u

$$\text{Log}\alpha = \text{Log}\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}$$

L'énergie d'Urbach est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe $\text{Log}\alpha = f(h\nu)$ comme le montre la *figure 13*.

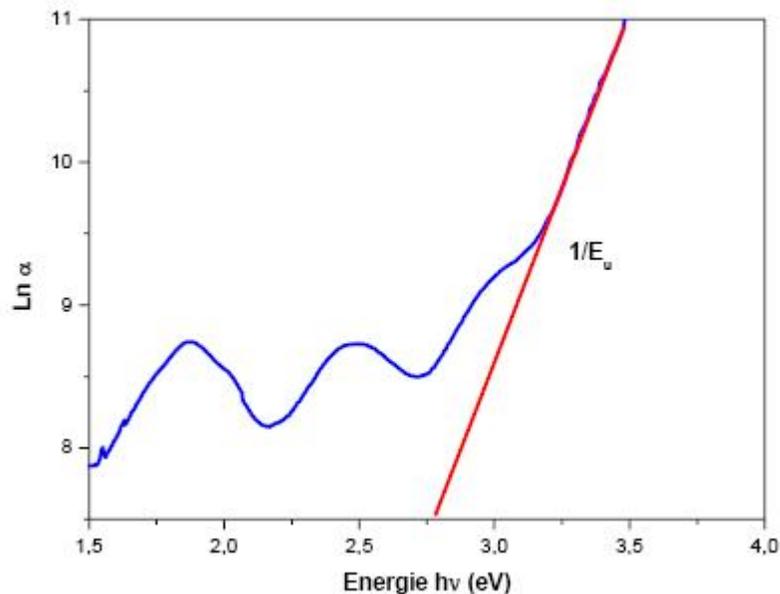


FIGURE 13 – Détermination l'énergie d'Urbach à partir de la pente de la partie linéaire de variation de $\text{Log}\alpha$ en fonction de $h\nu$

Lorsque le désordre devient trop important, e.g. avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau, les queues peuvent se chevaucher et par la suite l'énergie d'Urbach augmente. L'énergie d'Urbach (E_u) correspond alors à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

3.2.4 Détermination du coefficient d'extinction $k(\lambda)$

A partir du coefficient d'absorption, nous pouvons déterminer le coefficient d'extinction k du matériau par

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

3.2.5 Indice optique

Pour déterminer l'indice de réfraction à partir du spectre de transmission, nous nous basons sur les équations obtenues par Swanepoel. D'après ce modèle, l'indice de réfraction n est donné par

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

où s est l'indice du substrat ($s = 1.52$ pour le verre) et N est donné par l'expression suivante

$$N = 2s \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \times T_m} \right] + \left(\frac{s^2 + 1}{2} \right)$$

où T_M et T_m sont les transmissions maximale et minimale pour la même longueur d'onde, déterminées par les fonctions enveloppes au spectre (voir figure 14).

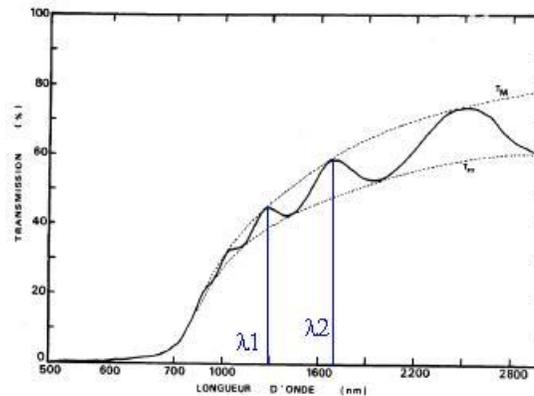


FIGURE 14 – Paramètres du spectre de transmittance permettant de calculer l'indice optique et l'épaisseur de la couche

3.2.6 Epaisseur du film

La couche correspond à une lame à faces parallèles dont la différence de marche en incidence quasinormale entre deux rayons est $2nd$. En variant la longueur d'onde de la lumière incidente, on obtient des franges d'interférence. Les extrema des franges d'interférence apparaissent à des longueurs d'onde λ_i telles que :

$$n_1(\lambda_1)d = m \frac{\lambda_1}{2} \quad \text{pour un maximum}$$

$$n_2(\lambda_2)d = \frac{(2m+1)\lambda_2}{4} \quad \text{pour un minimum}$$

où m représente l'ordre d'interférence. Dans la partie du spectre où l'écart entre les franges d'interférence ne varie pas, c'est-à-dire dans la zone de transparence, on repère par exemple les positions de deux maxima ou minima successifs situés à λ_1 et λ_2 et on remonte à l'ordre m du maximum pris en compte. On détermine ensuite l'épaisseur d de la couche par

$$d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1)}$$

avec n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maxima adjacents correspondants aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (cf. figure 14).

3.2.7 Concentration des porteurs de charges

Lorsque les électrons libres d'un métal ou d'un semi-conducteur dégénéré sont en présence d'un champ électromagnétique oscillant, ils peuvent former un plasma en mouvement collectif et entrer en résonance avec le champ électromagnétique de l'onde incidente. Ainsi les électrons libres du métal interagissent avec le champ électromagnétique des photons incidents et la fréquence de résonance, appelée fréquence plasma (ω_p) dépend de la concentration d'électrons N

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2N}{\epsilon_0 m^*}}$$

où m^* est la masse effective des porteurs de charges.

Pour des fréquences inférieures à ω_p , la partie imaginaire k de l'indice de réfraction n'est plus nulle et augmente en même temps que la longueur d'onde. Cette variation de l'indice de réfraction entraîne une brusque augmentation de la réflexion R . La fréquence plasma à laquelle se passe cette brusque augmentation de R dépend de la concentration N d'électrons libres de la couche. Juste avant ce point critique, R passe par un minimum qui a lieu à une fréquence $\omega_{min} = \frac{2\pi c}{\lambda_{min}}$ légèrement décalée par rapport à ω_p , mais qui dépend aussi de N , et est décrite par l'équation

$$\omega_{min} = \sqrt{\frac{e^2N}{\epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)m^*}}$$

avec ϵ_0 , la permittivité du vide, ϵ_∞ , la constante diélectrique relative du matériau. Cette relation permet de donner une estimation rapide de la concentration d'électrons libres N à partir de la détermination de λ_{min} .

3.2.8 Permittivité diélectrique et conductivité électrique

Les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique ϵ sont exprimées en fonction de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k . ϵ_1 et ϵ_2 sont déterminées en utilisant les équations suivantes

$$\begin{aligned}\varepsilon(\lambda) &= \varepsilon_1(\lambda) - i\varepsilon_2(\lambda) \\ \varepsilon_1(\lambda) &= n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \\ \varepsilon_2(\lambda) &= 2n(\lambda)k(\lambda)\end{aligned}$$

Selon le modèle de Lorentz, la partie réelle ε_1 et la partie imaginaire ε_2 sont déduites à partir de l'équation de propagation d'une onde électromagnétique dans le métal :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\lambda) &= \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 \\ \varepsilon_2(\lambda) &= \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{8\pi^3 c^3 \tau} \lambda^3\end{aligned}$$

où ε_∞ est la permittivité diélectrique pour les hautes fréquences, ω_p la pulsation du plasma, c la célérité de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde et τ le temps de relaxation.

Connaissant $\varepsilon_2(\lambda)$ et ω_p , on peut déduire le temps de relaxation τ . La conductivité optique σ_0 d'une couche mince est alors donnée par

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m^*}$$

3.2.9 Effet Burstein-Moss

Pour un matériau conducteur, généralement, le " gap " optique dépend de la concentration des porteurs de charges N . Le " gap " augmente lorsque N augmente selon la relation

$$E_g(N) = E_{g0} + \Delta E_g^{B-M}$$

connue sous le nom de l'effet Burstein-Moss. E_{g0} est le " gap " intrinsèque du matériau non dopé et ΔE_g^{B-M} est le décalage d'énergie dû au remplissage des niveaux du bas de la bande de conduction. Ce décalage est donné par la relation

$$\Delta E_g^{B-M} = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*} (3\pi^2 N)^{2/3}$$

4 Réflectométrie

4.1 Introduction

La réflectométrie est une technique non destructive qui permet de déterminer des propriétés optiques des couches minces telles que l'indice de réfraction, l'indice d'extinction et l'épaisseur d'une couche mince. Elle se base sur l'analyse du faisceau réfléchi après l'interaction du faisceau lumineux incident avec le matériau déposé sur un substrat. Le principe est illustré sur la figure 15.

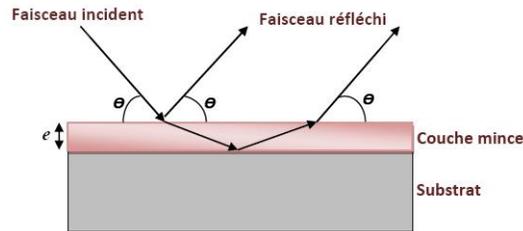


FIGURE 15 – Principe de la réflectométrie

La couche mince peut être assimilée à une lame à faces parallèles d'indice n_2 et d'épaisseur e qui baigne dans un même milieu d'indice n_1 (figure 16).

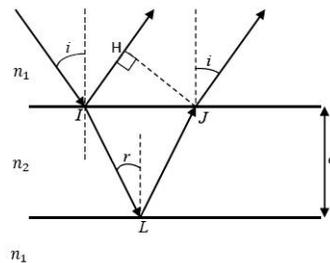


FIGURE 16 – Marche des rayons lumineux à travers une lame à faces parallèles

La différence de marche est

$$\delta = 2n_2e \cos r$$

Pour des angles d'incidence faibles, on obtient :

$$\delta = 2n_2e$$

Selon la valeur de l'épaisseur, on peut avoir des interférences constructives ($\delta = k\lambda$) ou destructives ($\delta = (2k + 1)\lambda/2$).

On peut distinguer deux types de franges selon la variation de l'épaisseur de la lame.

♣ Si la longueur d'onde est constante, certaines épaisseurs vont donner des franges brillantes d'autre des franges sombres. La couche change de couleurs selon son épaisseur. En particulier

en éclairant la couche avec une lumière blanche, celle-ci va prendre la couleur de la longueur d'onde donnant une interférence constructive. On obtient une échelle de couleur corrélée à une échelle d'épaisseur (*connue sous le nom de teintes de Newton*).

♣ Si la longueur d'onde est variable des franges brillantes apparaissent chaque fois que la relation $\delta = k\lambda$ est satisfaite. Ainsi en mesurant la réflectance en fonction de la longueur d'onde, on devrait obtenir des oscillations périodiques.

En réalité, la situation est un peu compliquée. D'une part, on a affaire à une interférence ondes multiples. D'autre part les indices de réfraction externes à la lame ne sont pas identiques. Enfin l'indice optique des milieux dépend en général de la longueur d'onde. En conséquence la déduction de l'épaisseur à partir du spectre de réflectance nécessite une modélisation comme nous allons le voir plus loin.

4.2 Fonction diélectrique d'un matériau

Généralement, la permittivité relative d'un matériau représente le comportement de ses charges soumises à un champ électrique. Dans un milieu diélectrique homogène et isotrope, le déplacement des charges liées, sous l'action du champ électrique, est faible. Le milieu peut être considéré linéaire et sa polarisation est donnée comme suit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique. La relation entre χ est la permittivité relative est :

$$\chi = 1 - \epsilon_r$$

La fonction diélectrique est complexe pour les milieux absorbants et elle est réelle pour les milieux transparents. Elle s'écrit généralement :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

La partie réelle de cette relation est reliée à l'indice de réfraction n qui décrit la polarisation du matériau sous l'effet du champ électromagnétique de l'onde lumineuse, alors que la partie imaginaire est reliée au coefficient d'extinction k qui décrit l'absorption optique.

$$\epsilon = [n + ik]^2$$

4.3 Modèles de dispersion

Le modèle de dispersion décrit la variation des constantes optiques en fonction de l'énergie des photons. Il consiste à donner des expressions analytiques décrivant l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du matériau déposé en évaluant directement la loi de dispersion de la fonction diélectrique complexe. Plusieurs modèles ont été développés pour chaque type de matériau, parmi lesquels on peut citer, le modèle de Drude pour les métaux, le modèle de

l'oscillateur classique de Lorentz pour les matériaux transparents ou le modèle de Tauc-Lorentz pour les semi-conducteurs et les isolants amorphes.

4.3.1 Modèle de Drude

Le modèle de Drude permet la modélisation d'un métal ou d'un plasma. Il permet de déduire plusieurs propriétés optiques électriques et thermiques du matériau. Dans ce modèle, on considère un gaz dense d'électrons traités comme un gaz de particules classiques.

La théorie cinétique de Drude repose sur les hypothèses suivantes :

♠ Les électrons subissent des collisions et la probabilité pour obtenir une collision entre deux instants t et $t + dt$ est donnée par $\frac{dt}{\tau}$, avec τ le temps de relaxation représentant le temps moyen entre deux collisions successives.

♠ Entre deux collisions les électrons sont considérés libres autrement dit il n'y a pas d'interaction électron-électron et électron-ion.

En tenant compte de ces hypothèses on peut déterminer que la conductivité est donnée par

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

où n , e et m sont respectivement la densité électronique, la charge et la masse de l'électron.

4.3.2 Modèle de Lorentz

Le modèle de l'oscillateur classique de Lorentz ou le modèle de l'électron élastiquement lié est basé sur un comportement classique de l'électron dans le champ de l'onde électromagnétique. On utilise ce modèle pour décrire le mouvement de l'électron qui est élastiquement lié au noyau atomique supposé fixe. Une fois l'électron s'écarte de sa position d'équilibre il est soumis à une force de rappel élastique :

$$\vec{f}_0 = -m\omega_0^2\vec{r}$$

et à une force d'amortissement visqueux de la forme :

$$\vec{f} = -\frac{m}{\tau}\vec{v}$$

où τ est la durée caractéristique de l'amortissement du mouvement électronique.

En présence du champ électrique \vec{E} , l'équation de mouvement de l'électron s'écrit :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} + \omega_0^2\vec{r} = -\frac{e}{m}\vec{E}$$

On considère l'interaction entre l'électron avec une onde monochromatique de pulsation ω , le mouvement de l'électron est ainsi donné par :

$$\vec{r}(\omega) = -\frac{e}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\alpha_1\omega}$$

où $\alpha_1 = \frac{1}{\tau}$ et le taux d'amortissement.

Le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre crée un dipôle caractérisé par son moment dipolaire :

$$\vec{p}(\omega) = e \vec{r}(\omega)$$

Dans la mesure où le matériau est constitué de N électrons par unité de volume, la polarisation macroscopique du milieu est donnée par

$$\vec{P} = \frac{e^2}{m} \frac{N}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\alpha_1 \omega}$$

La susceptibilité électrique est

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\alpha_1 \omega}$$

Ainsi la fonction diélectrique s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \left[\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\alpha_1 \omega} \right]$$

La réponse diélectrique du milieu est caractérisée par une permittivité relative complexe qui confirme l'existence du phénomène d'absorption lors de la propagation de l'onde, par le terme $i\alpha_1 \omega$.

La partie réelle ϵ_1 et la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique s'écrivent

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \alpha_1^2 \omega^2}$$

$$\epsilon_2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\alpha_1 \omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \alpha_1^2 \omega^2}$$

En tenant compte l'interaction lumière-matière, la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon s'écrit sous la forme :

$$\epsilon_2 = \frac{A_3 E \alpha_1}{(E_0^2 - E^2)^2 + \alpha_1^2 \omega^2}$$

avec A_3 est l'amplitude de l'oscillateur et E_0 est l'énergie du pic de Lorentz.

L'approche quantique de l'oscillateur de Lorentz donne une relation similaire à celle dans l'approche classique en introduisant un terme qui traduit la force de l'oscillateur et qui désigne la probabilité de transition entre l'état initiale et finale. Dans le cas où on considère plusieurs électrons j par atome, la fonction diélectrique s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{e^2 N_j}{m_j \epsilon_0 [\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\alpha_1 \omega]}$$

Ce modèle est utilisé dans l'étude de vibrations des liaisons chimiques de l'absorption des électrons élastiquement liés et de l'indice de matériaux dans leur zone de transparence, mais il

ne tient pas compte ni de la symétrie cristalline ni du recouvrement des fonctions d'onde des électrons entre deux atomes voisins.

Le modèle de Drude-Lorentz décrit bien les fonctions diélectriques des métaux. D'une part les termes de Drude sont utilisés pour les transitions intra-bandes des électrons libres et d'autre part les termes de Lorentz sont utilisés pour exprimer les transitions inter-bandes. Pour les diélectriques le modèle de Lorentz ne peut pas décrire la région au dessous de l'énergie de la bande interdite E_g dont l'absorption est négligeable existant dans la bande électronique. Ce problème sera résolu par le modèle de Tauc Lorentz.

4.3.3 Modèle de Tauc - Lorentz

Le modèle de Tauc-Lorentz est l'un parmi les modèles de dispersion les plus utilisés pour décrire les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs et les diélectriques amorphes. Dans ce modèle, la fonction diélectrique du matériau peut être décrite par la loi de dispersion basée sur l'oscillateur classique de Lorentz et sur la relation de Tauc décrivant la densité d'état en bord de bande. En considérant une seule transition la partie imaginaire de la fonction diélectrique s'écrit

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{A_4(E-E_g)^2 \alpha_1 E_0}{(E_0^2 - E^2)^2 - \alpha_1^2 E^2} \frac{1}{E} & \text{si } E > E_g \\ 0 & \text{si } E < E_g \end{cases}$$

où A_4 est un paramètre d'amplitude, E_0 est la position énergétique du pic de $\varepsilon_2(E)$, α_1 est le terme d'élargissement et E_g est la largeur de bande interdite du matériau.

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue en intégrant $\varepsilon_2(\omega)$ par la méthode de Kramers-Kronig

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{1\infty} + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{E' \varepsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE'$$

où P désigne la partie de l'intégrale de Cauchy. En plus, ce modèle peut être généralisé pour un cas de plusieurs oscillateurs de Tauc-Lorentz.

4.4 Démarche expérimentale pour la réflectométrie

4.4.1 Introduction

Cette manipulation permet de mesurer la réflectance d'une couche mince et d'en déduire certaines grandeurs qui la caractérisent (*épaisseur, indice optique, largeur de la bande interdite, coefficient d'extinction, ...*). Elle se déroule en plusieurs étapes :

- ★ Etalonnage du dispositif de mesure.
- ★ Acquisition du spectre de la réflectance.
- ★ Modélisation de la structure par un empilement de couches et calcul du spectre théorique. Lorsqu'un bon ajustement du spectre expérimental par le spectre théorique est obtenu (*jugé par un facteur de qualité*), des grandeurs physiques peuvent être déduites. Contrairement aux deux premières étapes, cette dernière étape nécessite beaucoup de temps et de savoir faire (*des ajus-*

tements similaires existent dans d'autres techniques comme l'ajustement des diffractogrammes des rayons X, des spectres de mesures ellipsométriques, ...).

4.4.2 Dispositif expérimental

Le système de mesure de la réflectance de cette manipulation est composé de (cf figure 17) :

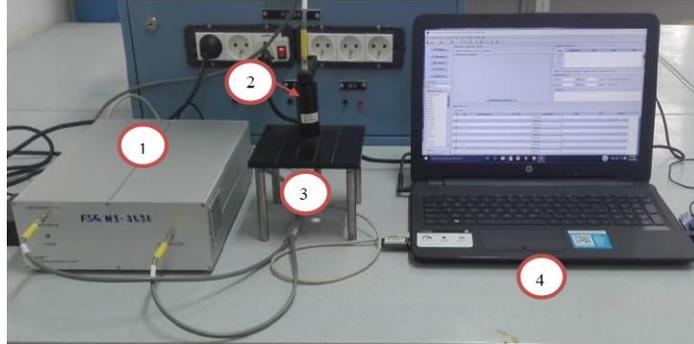


FIGURE 17 – Dispositif expérimental de la mesure de la réflectance

- 1- Unité principale (*spectromètre et source de lumière*).
- 2- Fibres optiques et lentille à quartz de focalisation.
- 3- Table d'échantillon.
- 4- PC avec logiciel TFCompanion.

C'est un système miniature de spectroscopie de la réflectance. L'unité principale comporte une source de lumière polychromatique (*lampe xénon*) qui sera dispersée par un spectromètre. La lumière monochromatique ainsi obtenue est acheminée sur l'échantillon, placé sur une table optique, par une fibre optique. La lumière réfléchiée est récoltée par la fibre optique et convertie en signal électrique par un détecteur se trouvant dans l'unité principale. Le signal électrique est traité et le spectre de réflectance est acquis par le microordinateur.

4.4.3 Le logiciel TFCompanion

Dans ce genre de manipulation (*acquisition des mesures suivie d'une simulation*), les logiciels permettent d'acquérir les mesures expérimentales et de simuler les courbes de variation obtenues. Leur puissance se mesure par la richesse de leur bibliothèque en modèles de simulation et en base de données sur les différents matériaux et sur la rapidité des calculs. En général, il s'agit de données enrichissables par les utilisateurs chevronnés.

Le logiciel utilisé au cours de cette manipulation est TF Companion (*TF de Thin Film*). Le mot de passe de démarrage est " *psw* " (cf figure 18).

Ce logiciel permet de :

- ♣ choisir les paramètres de mesure et d'acquisition du spectre expérimental.
- ♣ simuler le spectre expérimental par un spectre théorique et d'en déduire des grandeurs physiques de la couche.



FIGURE 18 – Ecran de lancement du logiciel TF Companion

4.4.4 Mesure du spectre de la réflectance

Un protocole de mesure est créé automatiquement lors du lancement de la mesure. Cependant on peut télécharger des protocoles prédéfinis. On commence par calibrer le dispositif. Pour cela, on utilise une référence (*un matériau complètement réfléchissant comme le silicium poli*). La calibration et la mesure doivent être réalisées dans les mêmes conditions. Ainsi la calibration doit être refaite chaque fois que la distance entre l'échantillon et la lentille ou le temps d'intégration a été modifié.

♠ On procède à la calibration en

a. Plaçant la référence sous le signal.

b. Appuyant sur "**Measure**". Un message apparaît demandant de sélectionner un protocole de mesure. En appuyant sur "**Load recipe**" (*figure 19*), on choisit "**Refl-Vis-Calc**". En cas de difficulté, sélectionner "**Measure / Clear calibration**" dans le menu puis relancer "**Measure**".

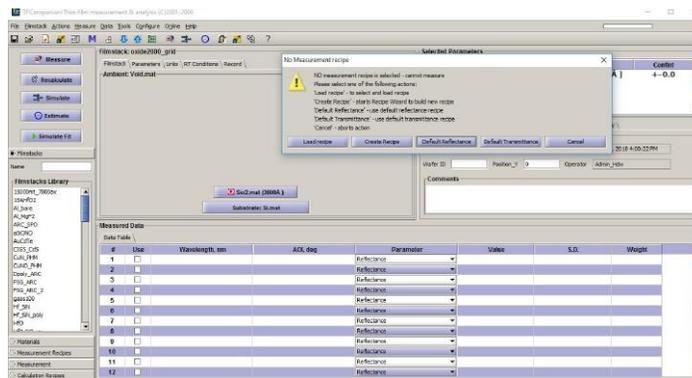


FIGURE 19 – Ecran de lancement de l'opération de calibrage

c. Un message s'affiche demandant de mettre la référence et de lancer la calibration. Un spectre s'affiche sur la fenêtre inférieure de l'écran (*figure 20*). La première étape de calibration est accomplie et on passe à la réalisation de la deuxième étape concernant la mesure de la réponse à l'obscurité. Pour cela on bloque le faisceau optique au détecteur. Cela peut se faire en mettant

un papier noir en dessous du détecteur (après avoir supprimé la référence) et en lançant la mesure (figure 21).

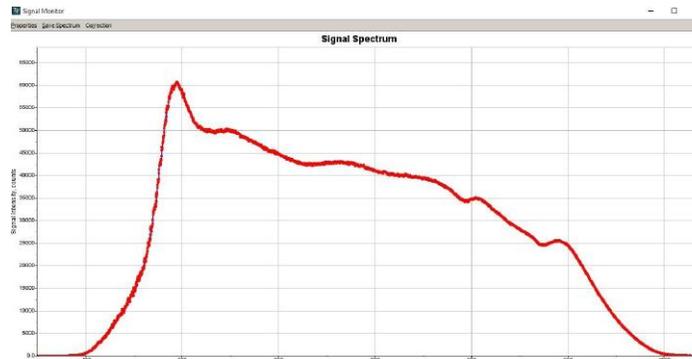


FIGURE 20 – Spectre obtenu à la suite de la calibration

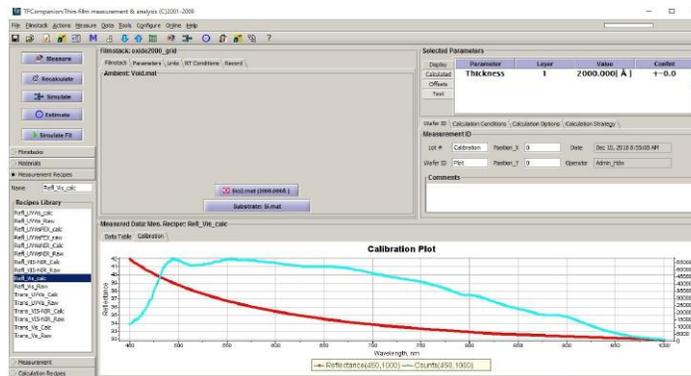


FIGURE 21 – Spectre obtenu à la fin de la calibration

Un message apparaît indiquant que l'opération de calibration est achevée.

♠ On peut alors passer à l'opération de mesure. On place l'échantillon sous le faisceau et on sélectionne "Measure". Le spectre de la réflectance apparaît. Un message d'erreur peut apparaître si les paramètres à calculer ne sont pas valables.

5 Spectroscopie de la photoluminescence

5.1 Terminologie

La luminescence est une émission de rayonnements électromagnétiques dans l'ultra violet, le visible ou le proche infra rouge sans dégagement de chaleur (*alors que l'incandescence est une émission de lumière avec un dégagement de chaleur*). Elle a lieu à la suite du retour de l'électron d'un état excité vers un l'état fondamental. Il est donc nécessaire d'exciter l'électron au préalable pour récolter la luminescence. Selon la source de l'énergie excitatrice, on distingue plusieurs phénomènes de luminescence :

- excitation par des radiations : photoluminescence.
- excitation par un courant électrique : électroluminescence.
- excitation par un champ électrique : cathodoluminescence.
- excitation par chauffage : thermoluminescence.
- excitation à la suite d'une réaction chimique : chimiluminescence.

La photoluminescence est un phénomène de luminescence due à l'absorption de photons. Selon la durée de la luminescence, on distingue :

- ♣ la phosphorescence ; de longue durée (*plusieurs minutes voir plusieurs heures*).
- ♣ La fluorescence ; de courte durée (*quelques nanosecondes*).

5.2 Le montage de base

Le montage de base de la spectroscopie de la photoluminescence est présenté sur la figure 22. En général, on utilise un laser pour exciter l'échantillon qui est collé sur le doigt froid d'un

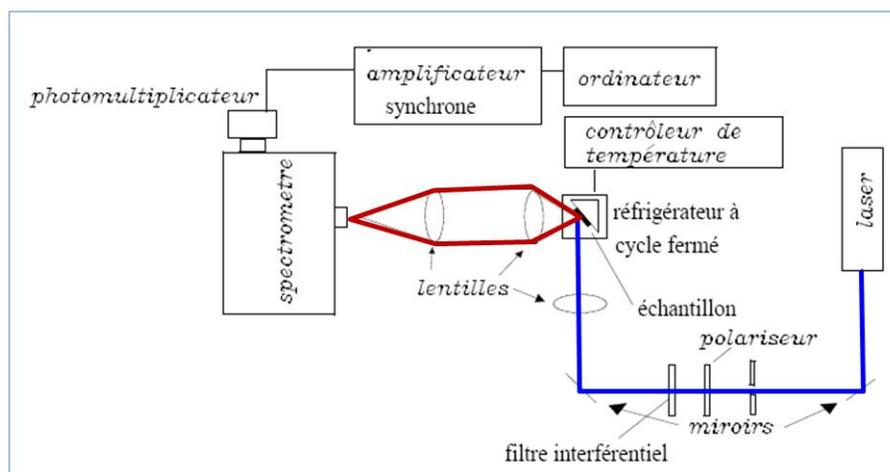


FIGURE 22 – Montage de base de la spectroscopie de la photoluminescence

réfrigérateur à cycle fermé. La lumière émise par l'échantillon est récoltée par un système de deux lentilles et est focalisée sur l'entrée d'un spectromètre muni d'un photomultiplicateur. Le

courant produit par le photomultiplicateur est converti en tension qui est mesurée à l'aide d'un amplificateur synchrone lui-même relié à un ordinateur. Dans ce montage, on identifie :

- la source d'excitation qui est ici de la lumière émise par un laser acheminée sur l'échantillon par des instruments optiques.
- la lumière émise par l'échantillon qui est focalisée sur un spectromètre pour être analysée.

Les autres éléments sont des modules pour obtenir un signal intense non bruité (*circuit refroidissement*) et d'amplification et de filtrage pour éliminer le bruit (*amplificateur synchrone*). La nécessité de ces modules dépend de la puissance de la lumière émise.

En se référant au schéma de base, le réglage d'un banc de photoluminescence est souvent compliqué vu qu'il comporte le réglage de deux chemins optiques et un traitement de signal qui sont corrélés entre eux. Cependant, il existe des équipements compacts (*qui ressemblent au spectrophotomètre*) qui permettent d'analyser la luminescence ou la fluorescence. L'intervention de l'opérateur dans ces instruments se limite au positionnement de l'échantillon et au choix des paramètres d'acquisition à travers un logiciel.

5.3 Spectrofluorimètre Perkin Elmer LS-55

Dans cette manipulation, on utilise le spectrofluorimètre Perkin Elmer LS-55 (figure 23).



FIGURE 23 – Photo du spectrofluorimètre Perkin Elmer LS-55

L'enregistrement des spectres se fait uniquement à la température ambiante en absence de module de refroidissement. En plus, la source d'excitation dans cet appareil est une lampe xénon émettant dans la gamme 200-800nm. Cette lumière est dispersée par un premier monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde de la radiation d'excitation. Le choix repose sur la possibilité d'exciter l'électron de l'état fondamental vers l'état excité en respectant les règles de la mécanique quantique. Une fois la longueur d'onde de la lumière excitatrice est choisie, celle-ci est émise est focalisé sur l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est collectée et focalisée sur un photomultiplicateur R928 couvrant la gamme 200-900nm.

Un tel appareil est performant pour étudier les processus ou l'intensité de la luminescence est importante à température ambiante.

5.4 Analyse des résultats

5.4.1 La transition bande à bande

En excitant un électron de la bande de valence, il transite vers la bande de conduction (à condition que l'énergie apportée par le photon excitant est supérieure à la largeur de la bande interdite). L'électron interagit avec le réseau cristallin et perd de l'énergie sous forme de chaleur pour revenir au minimum de la bande de conduction. Ensuite, il revient à la bande de valence en émettant un photon dont l'énergie est exactement égale au " gap du matériau". La figure 24 schématise le processus de photoluminescence.

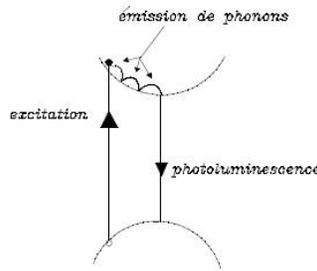


FIGURE 24 – Transition bande à bande

5.4.2 Les transitions donneur-bande de valence et bande de conduction-accepteur

Dans le cas où le matériau est dopé, on peut distinguer des émissions supplémentaires.

- Une première transition consiste en un électron qui quitte un niveau donneur pour aller vers la bande de valence. L'énergie de cette transition est donnée par :

$$E = E_g - E_D$$

- On peut aussi observer une transition où un électron quitte la bande de conduction pour se retrouver sur un niveau accepteur. Dans ce cas, l'énergie de la transition est donnée par :

$$E = E_g - E_A$$

- Enfin un électron peut quitter un niveau donneur pour se retrouver sur un niveau accepteur. Dans ce cas, l'énergie de la transition est donnée par :

$$E = E_g - E_A - E_D$$

5.4.3 Spectre de photoluminescence des atomes

Certains atomes incorporés dans des matrices sont peu sensibles au potentiel cristallin. Ils se comportent comme des atomes isolés (*cas des terres rares dans les verres ou les pérovskites*).

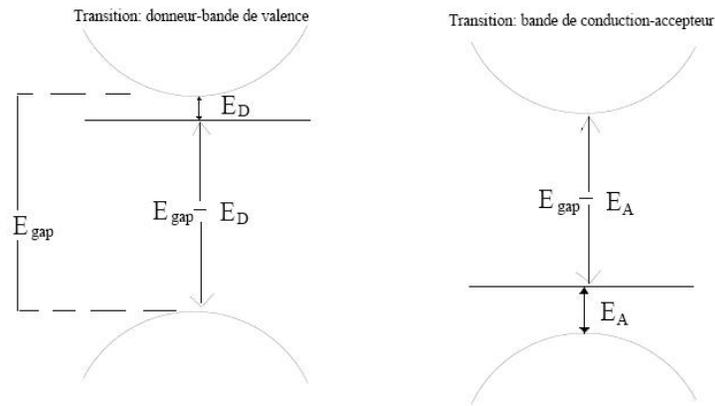


FIGURE 25 – Transition donneur-bande à valence et bande de conduction- accepteur

L'excitation de ces atomes permet de récolter la luminescence émise lorsque l'électron revient d'un état excité vers l'état fondamental.

5.4.4 Excitation de la photoluminescence

Dans les multi-puits quantiques, des niveaux d'énergie supplémentaires sont accessibles aux électrons (figure 26). La spectroscopie de la photoluminescence ne permet de voir que la transition entre le premier niveau de la bande de conduction et le premier niveau de la bande de valence. Mais si on varie la longueur d'onde d'excitation, il est possible d'exciter les autres niveaux de manière résonnante et d'observer les transitions correspondantes. On parle alors de **spectroscopie d'excitation de la photoluminescence**. Dans ce cas on fixe la longueur d'onde de sortie et on effectue un balayage en longueur d'onde de la lumière excitatrice.

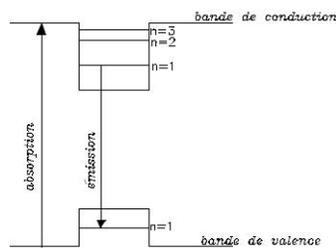


FIGURE 26 – Niveaux d'énergie dans un multi-puits quantiques