

I- Introduction:

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

II- Profilométrie:

La profilométrie est une technique simple qui permet d'obtenir assez rapidement l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres.

Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidon de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude 0 est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche.

La figure III-1 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

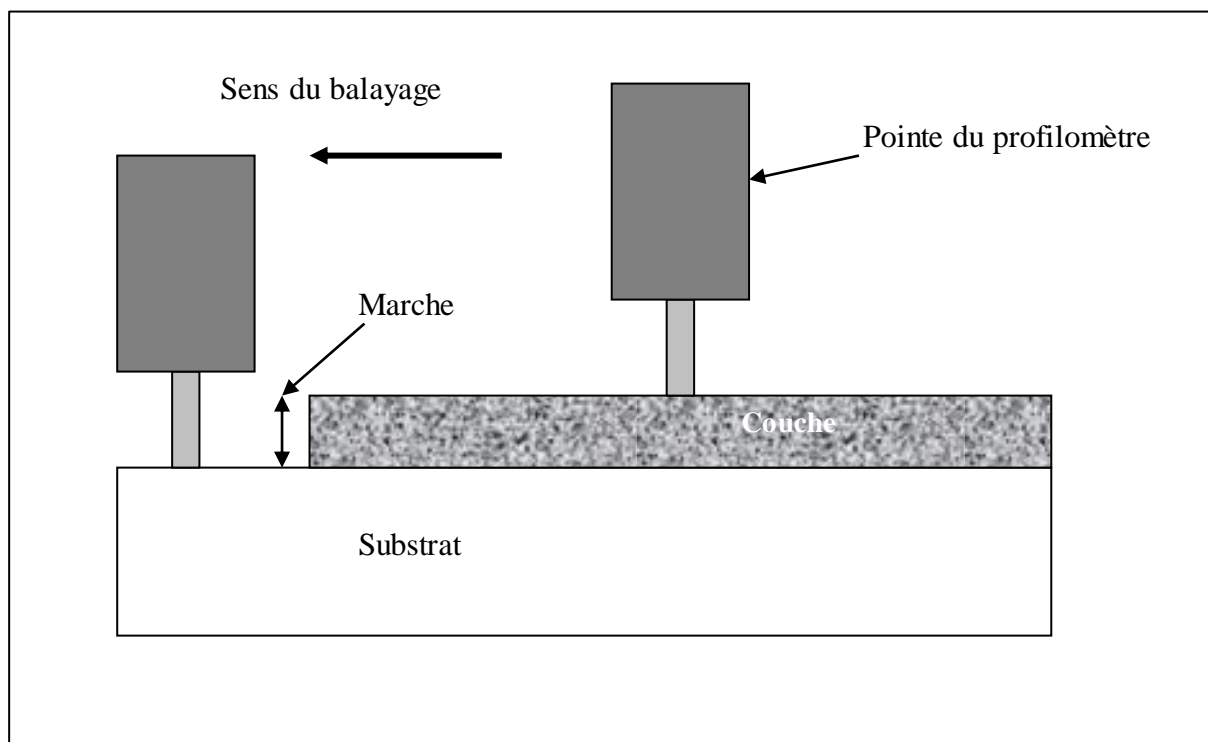


Figure III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

III- La Spectroscopie Infrarouge:

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

Les propriétés optoélectroniques du silicium nano/micro- cristallin hydrogéné ($\mu\text{-Si:H}$) sont directement liées à l'environnement local des atomes de silicium. On pourra déterminer grâce à cette spectroscopie la concentration totale d'hydrogène ainsi que celle de l'hydrogène lié sous les différentes configurations des liaisons Si-H [1, 2].

Plusieurs études réalisées sur le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) déposé par plusieurs techniques notamment la décomposition chimique en phase vapeur (PECVD) du silane et la pulvérisation cathodique [1-4], ont permis de déterminer le nombre et la nature des liaisons silicium-hydrogène dans le a-Si:H.

III-1- Modes de vibration des liaisons Si-H :

a- Modes de vibration moléculaire :

L'étude du mouvement d'une molécule isolée peut être décrite, en première approximation, par le principe de Born-Oppenheimer, qui considère indépendants les mouvements de translation (E_T), de rotation (E_R), de vibration (E_V) des noyaux d'une part et des électrons d'autre part. Dans cette approximation, l'énergie de la molécule s'écrit :

$$E_{\text{molécule}} = E_T + E_R + E_V + E_e$$

D'une façon générale, la spectroscopie moléculaire s'intéresse aux énergies E_R , E_V et E_e de la molécule. En spectroscopie infrarouge, nous nous intéresserons aux vibrations de l'édifice moléculaire représenté par E_V .

Dans le cas d'une molécule possédant N atomes, nous avons $3N$ degrés de liberté. Les vibrations moléculaires font intervenir $3N-6$ degrés de liberté, on aura donc $3N-6$ oscillateurs indépendants à qui on associe des coordonnées normales. Du fait de la symétrie de la molécule plusieurs vibrations peuvent avoir la même fréquence de vibration (i.e. dégénérescence).

La spectroscopie infrarouge s'intéresse au couplage entre le rayonnement électromagnétique incident et un de ces modes. Si la fréquence du champ et celle d'un mode vibratoire coïncident, on a alors un phénomène de résonance qui donne naissance à une bande d'absorption de l'énergie incidente.

L'activité infrarouge d'une liaison n'apparaît que si le moment \bar{m} subit une variation au cours de la vibration. Pour les molécules ayant un centre de symétrie les règles de sélection font que seuls les modes de vibration anti-symétrique par rapport à ce centre sont actifs en infrarouge.

b- Modes de vibrations dans les solides :

Dans le cas des solides, les modes vibratoires sont étudiés en termes de vibrations collectives du réseau atomique [5], ils sont quantifiés par des quasi-particules : les phonons.

L'activité infrarouge des liaisons dans le solide sera conditionnée par la présence de moments dipolaires permanents entre atomes d'électronégativités différentes, ou l'apparition de moments dipolaires au cours de la vibration. Pour les édifices cristallins ayant des centres de symétrie les règles de sélection réduisent le nombre de modes observables en infrarouge. Les bandes d'absorption sont de type Lorentzien. Dans le cas de matériaux amorphes, la disparition de la notion d'ordre à longue distance et par conséquent des règles de sélection nous permettent d'observer tous les modes actifs. Les bandes d'absorption observées ont en général des allures de gaussiennes, dont la largeur à mi-hauteur dépend du désordre présent dans le matériau.

L'étude des modes collectifs des liaisons Si-Si, qui apparaissent dans le a-Si :H à basse fréquence (en dessous de 500 cm^{-1}), sont difficilement étudiés par spectroscopie infrarouge.

L'activité infrarouge de ces liaisons est faible car il n'existe pas de dipôles électriques permanents au sein de ces liaisons.

Après avoir traité les conditions nécessaires pour observer une absorption infrarouge, nous présenterons quantitativement les différents types de modes de vibrations qui caractérisent cette absorption.

c- Modes de vibrations des groupements hydrogénés dans le a-Si :H :

Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, on peut distinguer différents groupements hydrogénés (voir Figure III-2):

- i- Un seul atome H sur Si.
- ii- Deux atomes H sur Si ; **Groupe dihydride** Si-H₂.
- iii- Trois atomes H sur Si ; Si-H₃.
- iv- Des chaînes de liaisons (Si-H)_n et (Si-H₂)_n dites **Groupes polyhydriques**.

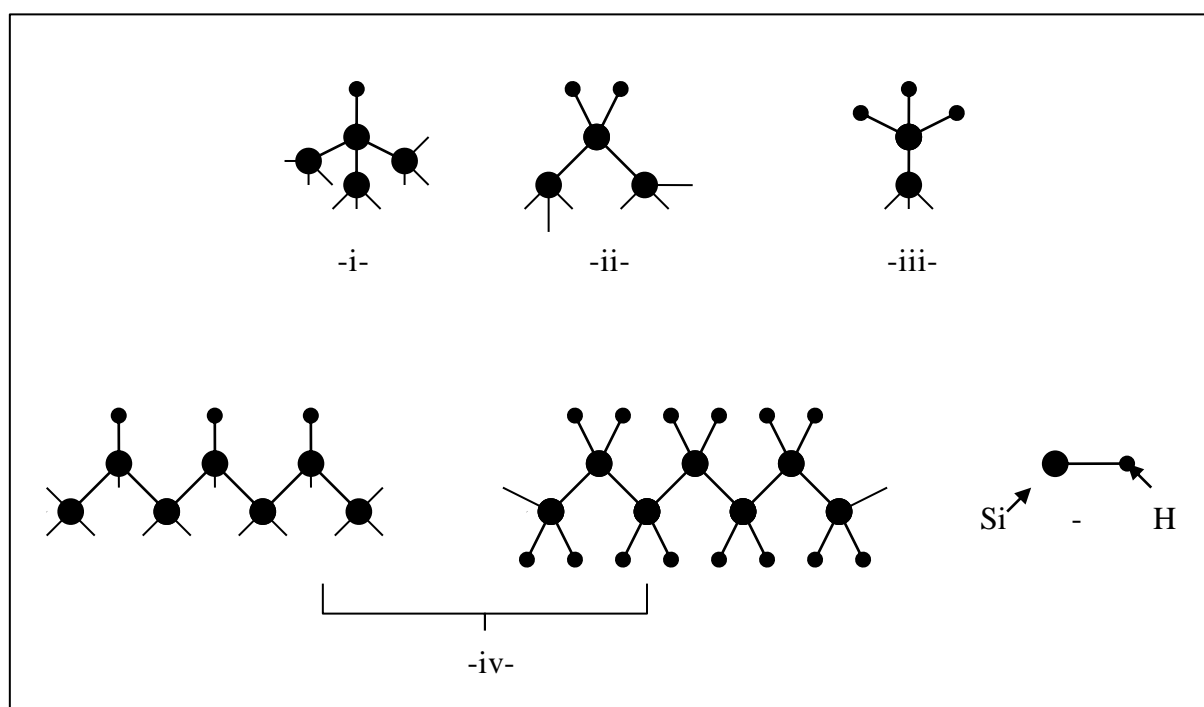


Figure III-2 : Deux types de vibrations peuvent subir une liaison d'un atome d'hydrogène en liaison avec un atome de silicium : les vibrations de valence et les vibrations de déformations.

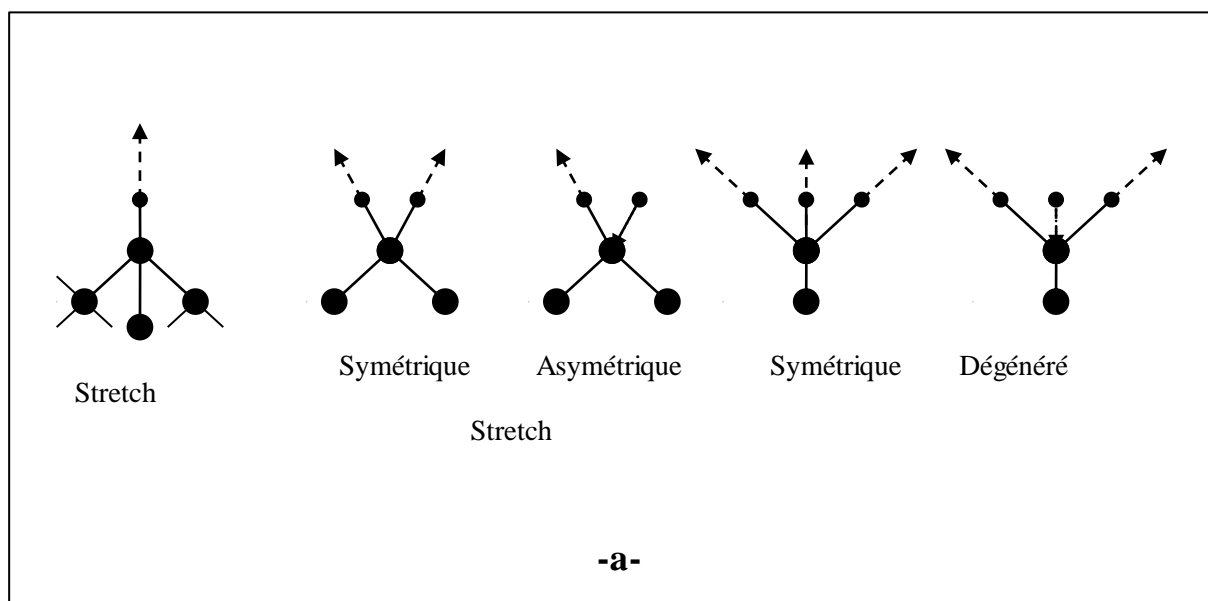
d- Modes de valence (Stretching) :

Cette vibration correspond à un étirement le long de l'axe de la liaison entre deux atomes (voir la figure III-3-a). Il apparaît à 2000 cm^{-1} pour la liaison Si-H. Le mode de valence des groupements Si-H₂ est observé à des fréquences autour de 2090 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques de Si-H₂, (SiH)_n et (SiH₂)_n sont très voisines. On pourra différencier ces modes de vibrations, par l'étude des modes de déformation de ces liaisons qui donnent des bandes d'absorption distinctes.

e- Modes de déformation :

Parmi les modes de déformation (bending), on distingue (voir figure III-3) :

- i- Le cisaillement dans le plan de la liaison (scisoring).
- ii- Le balancement hors du plan (wagging).
- iii- Le balancement dans le plan (rocking).
- iv- La torsion perpendiculaire (twisting).



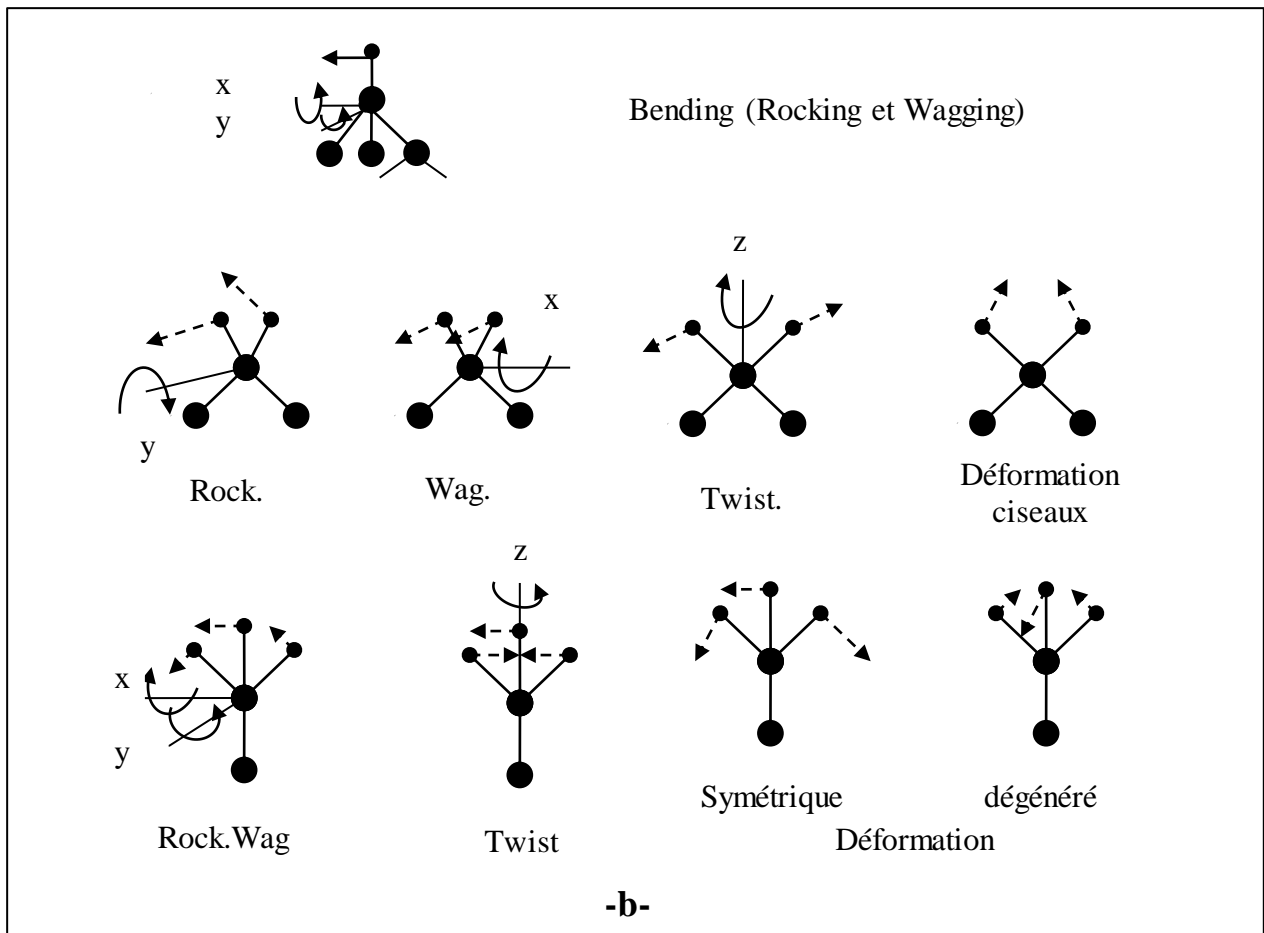


Figure III-3 : a- Modes de valence ; b- modes de déformation.

Le spectre infrarouge du silicium amorphe hydrogéné est composé généralement de trois bandes d'absorption principales associées aux différents modes de vibration des liaisons Si-H : les modes d'étirements « *stretching* » autour de $1900\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$; les modes de flexion « *bending* » autour de $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ et les modes de balancement « *wagging* » autour de $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ [5, 6, 7]. La bande d'absorption apparaissant autour de $630\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ résulte des modes de balancement « wagging ou rocking » de tous les types des liaisons Si-H et Si-H_n. Ces modes ne révèlent rien sur le type des configurations des liaisons Si-H (voir figure III-4).

Le mode « *stretching* » à 2000 cm^{-1} est souvent attribué aux vibrations des liaisons monohydriques Si-H isolées.

La bande qui se trouve vers $2080\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ est généralement associée aux vibrations des groupements des liaisons monohydriques Si-H dans les microcavités et/ou des liaisons dihydriques Si-H₂, (Si-H₂)_n.

Une autre bande pourra exister. Elle est située vers 2140 cm^{-1} est généralement attribuée aux liaisons Si-H₃ ou aux liaisons (Si-H₂)_n.

Les bandes correspondantes aux modes de flexion n'existent que pour des groupements polyhydrogénés Si-H_2 , $(\text{Si-H}_2)_n$ et Si-H_3 . Deux cas peuvent être observés :

- Une bande située autour de 875 cm^{-1} attribuée aux groupes polyhydriques Si-H_2 associée à la bande des modes d'étirement centrée autour de 2090 cm^{-1} .
- Un doublet, dont les composantes sont centrées autour de 840 cm^{-1} et 900 cm^{-1} indique la présence des groupes polyhydriques Si-H_2 et $(\text{Si-H}_2)_n$ dont les proportions relatives sont intimement liées aux conditions de dépôt.

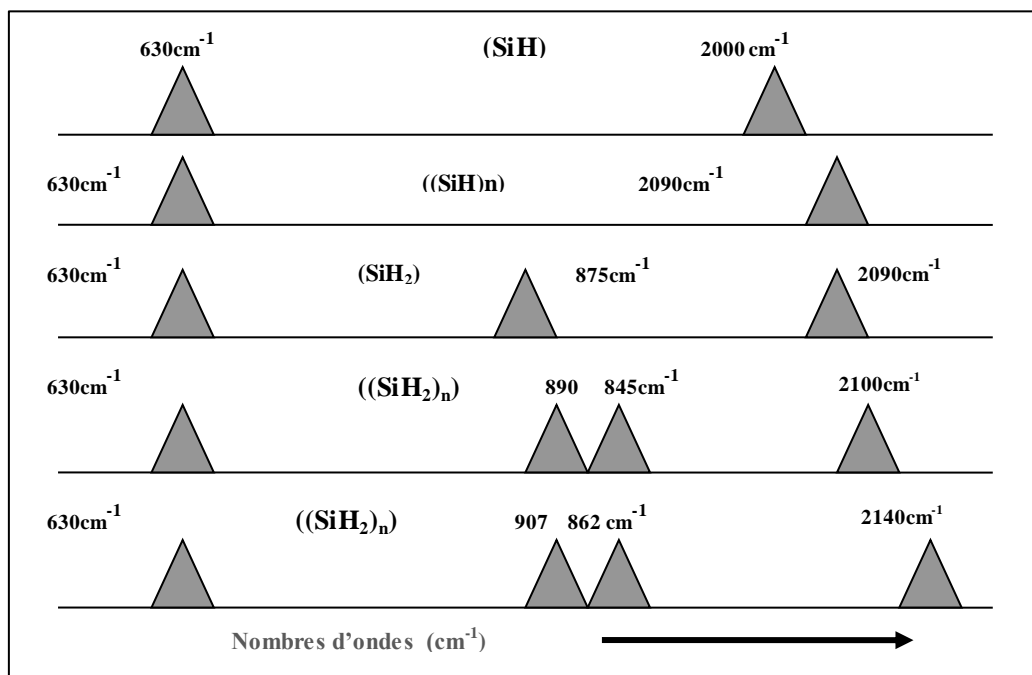


Figure III-4 : Modes de vibration du a-Si : H.

III-2- Traitement des spectres infrarouges :

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourier : Brucker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (voir le schéma de principe sur la figure III-5).

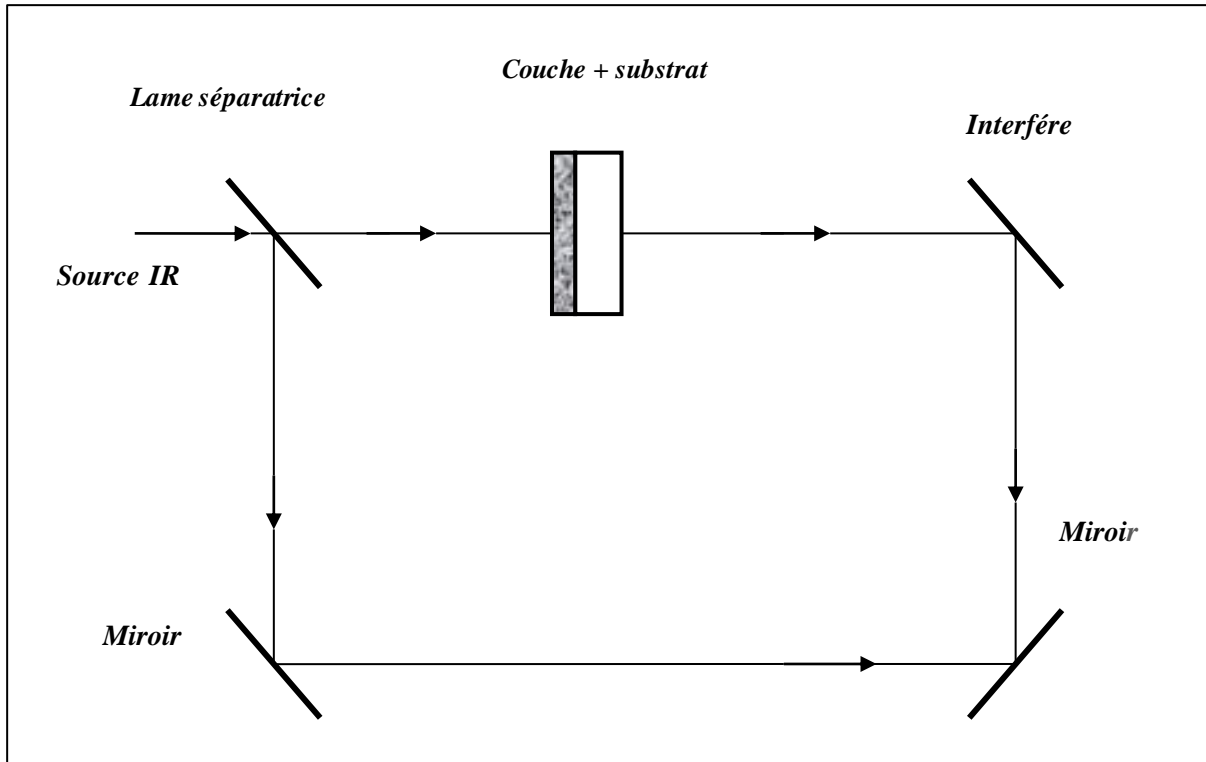


Figure III-5 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée s'écrit sous la forme d'un produit d'un terme représentant l'absorption de la couche par un terme (T_0) :

Où T_0 est de la forme :

$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)} ; \text{ correspondant à } \alpha = 0$$

Et où A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche. Ces oscillations sont dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples à l'intérieur du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film. Du spectre de transmission infrarouge de la couche (voir un exemple sur la figure III-6), on peut donc extraire le coefficient d'absorption α :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) ; d \text{ étant l'épaisseur de la couche.}$$

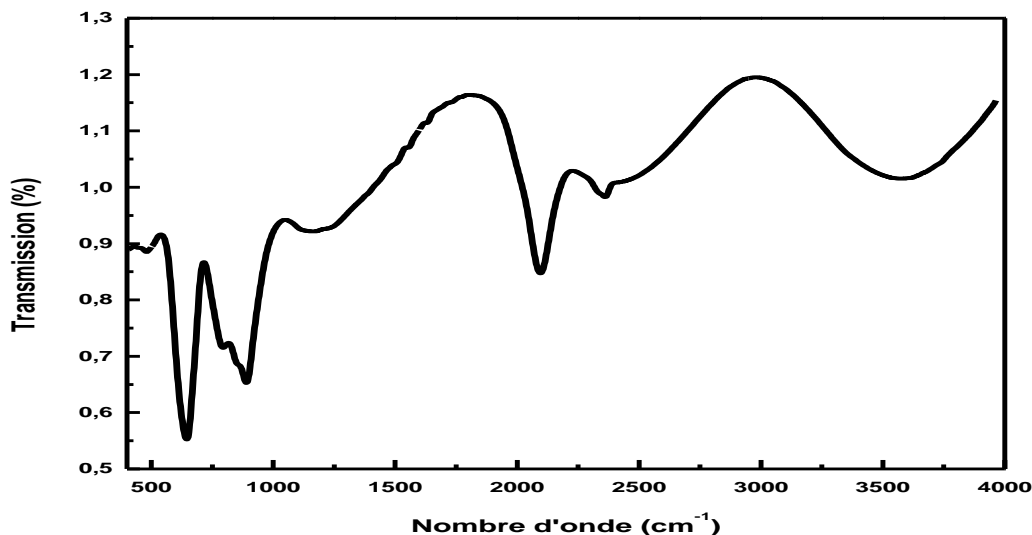


Figure III-6: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons.

Le calcul du coefficient d'absorption α passe d'abord par la détermination de T_0 . La détermination de T_0 est très importante pour le calcul de α , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de α si T_0 n'est pas correctement déterminé [1]. Pour cela on repère sur le spectre une zone d'absorption. On sélectionne autour de cette zone les parties du spectre, ne correspondant à aucune absorption. Un ajustement mathématique se fait en utilisant le développement limité au troisième ordre de la fonction $T_0 = A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3$. Une fois T_0 obtenue, appelée aussi ligne de base, on calcul alors le spectre d'absorption infrarouge. On présente sur la figure III-7 un exemple d'un spectre typique d'absorption infrarouge.

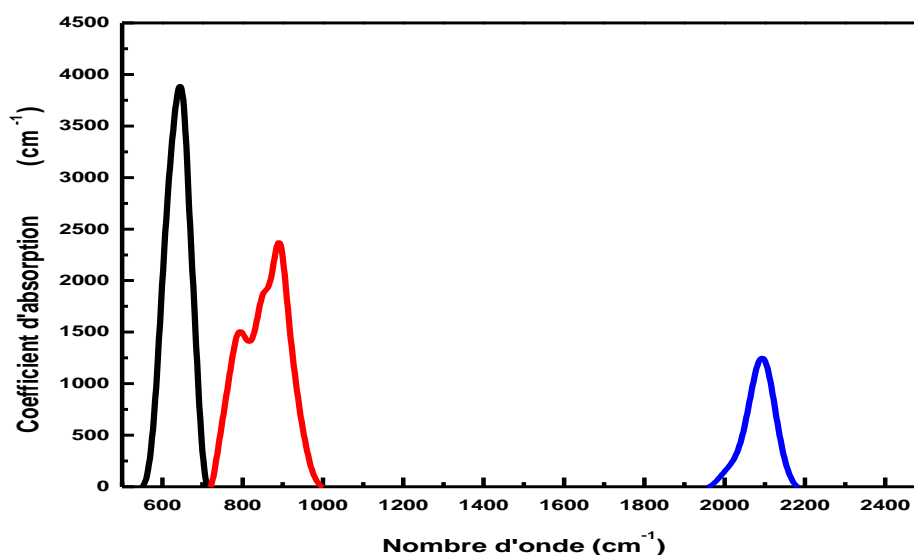


Figure III-7 : Spectre typique d'absorption infrarouge.

III-3- Calcul du contenu total en hydrogène et oxygène lié :

L'équation du mouvement $x(t)$ du dipôle est donnée par :

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + \mu\gamma \frac{dx}{dt} + \mu\omega_0^2 x = (e^*)E(t) \quad (\text{III-1})$$

Avec : $E(t) = E \cdot e^{j\omega t}$: champ local sinusoïdal appliqué au dipôle ; μ : la masse réduite du dipôle ; (e_s^*) : charge effective statique du dipôle ; γ : facteur d'amortissement (directement lié à la largeur de la raie) ; $\omega_0 = \sqrt{k_0/\mu}$: fréquence propre d'oscillation (k_0 constante de rappel du dipôle).

La solution de l'équation (III-1) est de la forme :

$$x(t) = \frac{(e_s^*)E(t)}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma\omega} \quad (\text{III-2})$$

Un matériau soumis à un champ $\vec{E}_0(t)$ a, par définition, une constante diélectrique complexe $\varepsilon_r = (n + jk)^2$ égale à :

$$\varepsilon_r = \frac{E_0(t)}{E(t)} = 1 + \frac{N(e_s^*)x(t)}{\varepsilon_0 E(t)} \quad (\text{III-3})$$

Avec $N(\text{cm}^{-3})$ est le nombre de dipôles vibrants par unité de volume ; ε_0 la permittivité du vide et $E(t)$ est le champ local du matériau.

En remplaçant $x(t)$ dans (III-3) on a :

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma} \quad (\text{III-4})$$

La contribution $\Delta\varepsilon_r$ d'une vibration infrarouge active de fréquence ω_0 , à la constante diélectrique complexe $\varepsilon_r = (n + jk)^2$, s'écrit [8] :

$$\Delta\varepsilon_r = \varepsilon_r - 1 = \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma} \quad (\text{III-5})$$

La règle de somme appliquée au mode s'écrit :

$$\frac{1}{2} \pi \omega_p^2 = \int_{\omega_i} \omega \operatorname{Im}(\varepsilon_r(\omega)) d\omega \quad (\text{III-6})$$

Avec $\omega_p = \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0}$ est le carré de la fréquence de plasma du dipôle ω_p .

Par définition, la partie imaginaire de la constante diélectrique est égale :

$$\operatorname{Im} \varepsilon_r(\omega) = \frac{nc\alpha(\omega)}{\omega} \quad (\text{III-7})$$

où α , n et c sont respectivement le coefficient d'absorption, l'indice du milieu à la fréquence d'excitation et la vitesse de la lumière.

L'équation (III-6) devient :

$$\frac{1}{2} \pi \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0} = \int_{\omega_i} nc\alpha(\omega) d\omega \quad (\text{III-8})$$

N reste relativement constant dans la bande d'absorption et il est d'usage de le sortir de l'intégrale :

$$\frac{1}{2} \pi \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0} = nc \int_{\omega_i} \alpha(\omega) d\omega \quad (\text{III-9})$$

Le nombre de liaisons vibrantes N par unité de volume est alors donné par :

$$N = \frac{2\mu\varepsilon_0 nc}{\pi\varepsilon_0} \int_{\omega_0} \alpha(\omega) d\omega \quad (\text{III-10})$$

Pour une bande étroite et symétrique on a :

$$N = \frac{2\mu\varepsilon_0 nc \omega_0}{\pi(e_s^*)^2} \int_{\omega_0} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{1}{\Gamma} \int_{\omega_0} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{III-11})$$

Γ est par définition la force d'oscillateur de la liaison :

$$\Gamma = \frac{\pi(e_s^*)^2}{2\mu\epsilon_0nc\omega_0} \quad (\text{III-12})$$

Les spectres d'absorption infrarouge peuvent nous renseigner sur la concentration d'hydrogène lié sous une certaine configuration, et ceci grâce à l'équation :

$$N = \frac{2\mu\epsilon_0nc\omega_0}{\pi(e_s^*)^2} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = AI \quad (\text{III-13})$$

Avec $A = \frac{2\mu\epsilon_0cn\omega_0}{\pi(e_s^*)^2}$ et $I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$, l'absorption intégrée. Ce qui va conduire à une proportionnalité entre le nombre de liaisons dans une configuration donnée et l'absorption intégrée correspondante.

Langford et al [9], ont évalué la valeur de A, ils ont trouvé que

- $A_{640} = (2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ (pour les bandes du mode wagging à 640 cm^{-1})
- $A_{2000} = (9.1 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ (pour les bandes stretching à 2000 cm^{-1}) et
- $A_{2100} = (2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ (pour les bandes du mode stretching à 2100 cm^{-1}).

La détermination de la concentration en pourcentage est calculée, suivant la relation [5] :

$$C(\text{at}\%) = \frac{A_i}{r} \cdot 100 \cdot I \quad (\text{III-14})$$

Où $r = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ désigne la densité volumique atomique du a-Si :H prise égale à celle du silicium cristallin.

Généralement le contenu en oxygène lié est calculé d'après la relation suivante [10] :

$$C_{\text{Si-O}} = A_{\text{Si-O}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{III-15})$$

Où $A_{\text{Si-O}} = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$

IV- Spectroscopie Raman :

IV-1- Généralités :

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [11], par **Raman** et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [12] et Mandelstam [13] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.



Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN (1888-1970).

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

IV-2- Effet Raman :

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \vec{P} sous l'effet du champ électrique \vec{E} , qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \overset{=}{\alpha} \vec{E}$$

où $\overset{=}{\alpha}$ est un tenseur de rang 2, représenté par une matrice d'ordre 3, symétrique:

$$\overset{=}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Si le champ \vec{E} oscille à la fréquence ν :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

et si la molécule vibre à la fréquence ν_V et que cette vibration de coordonnée normale Q fasse intervenir une variation d'un élément α_{ij} du tenseur $\overset{=}{\alpha}$, nous pouvons écrire au 1^{er} ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Avec :

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_V t)$$

L'expression du champ électrique diffusé E_{diff} , proportionnel à P , comporte donc outre un terme en $\cos(2\pi\nu t)$ qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

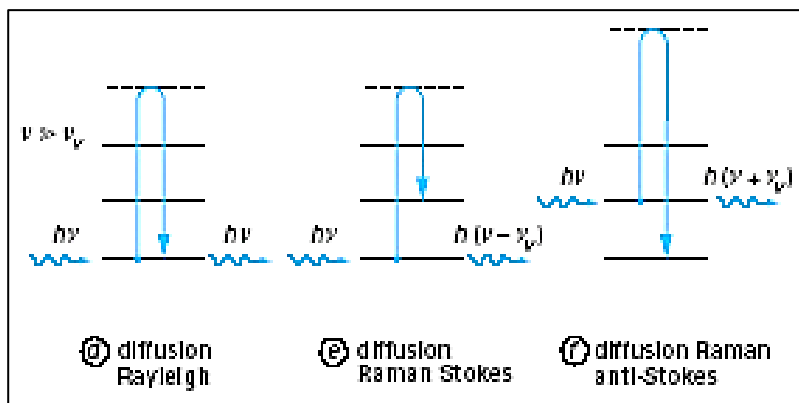
$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_V)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_V)t]$$

Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\nu + \nu_V$ et $\nu - \nu_V$. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman

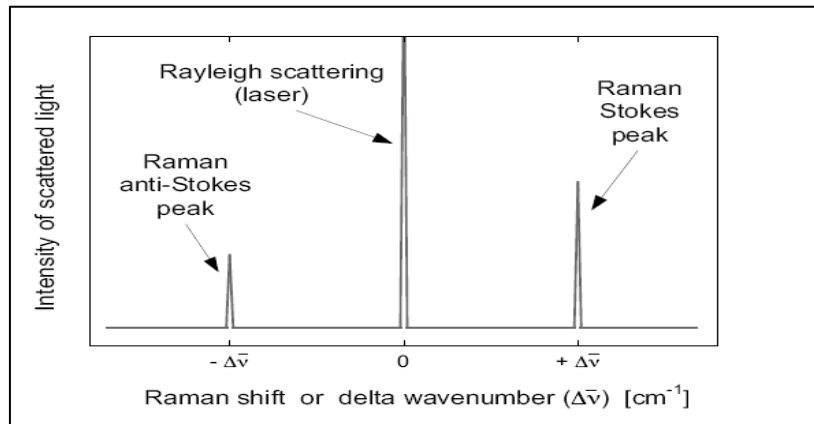
respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

- **En résumé :**

L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh), mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement 10^{-6} environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibrations (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence $\nu_0 - \Delta\nu$ (raie Stokes) ou $\nu_0 + \Delta\nu$ (raie anti-Stokes), (figure III-8) :



(a)



(b)

Figure III-8 : Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ($\Delta\nu = \nu - \nu_V$).

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800nm peuvent être utilisés [14].

IV-3- Le spectre Raman :

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde (cm^{-1}). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde (λ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [15]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide (c) exprimée en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de cm^{-1}), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ($\Delta\bar{\nu}$) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{laser} - \bar{\nu}_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(\text{nm})}$$

où $\bar{\nu}_{Raman}$, correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et $\bar{\nu}_{laser}$ est une constante connue et fixée ($\bar{\nu}_{laser} \approx 19450 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 514 nm du laser Ar et $\bar{\nu}_{laser} \approx 15800 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman (qui est $\Delta\bar{\nu}$ et non pas $\bar{\nu}_{Raman}$) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

IV-4- Application au silicium amorphe:

Le spectre Raman du silicium amorphe est caractérisé par 4 bandes. Le pic le plus intense correspondant au mode transverse optique (**TO**) est localisé autour de 480 cm^{-1} , les autres bandes se situent autour de 380 cm^{-1} (longitudinale optique (**LO**), 310 cm^{-1} (longitudinale acoustique (**TA**) et 150 cm^{-1} (transverse acoustique (**TA**)).

La figure III-9, montre bien les spectres Raman (i.e. le pic stokes) obtenus pour un wafer de (c-Si) et sur différents films de silicium [16]. Pour le silicium cristallin c-Si (figure III-9-a), le pic Raman est une étroite bande symétrique de forme lorentzienne centrée autour de 520.5 cm^{-1} à température ambiante [17]. Ce pic présente le mode transverse optique **TO** du c-Si. Pour une couche fortement microcristalline (figure III-9-b), nous observons que la principale bande est centrée autour de 518 cm^{-1} , et la largeur de la bande est légèrement plus large que celle du c-Si. Par ailleurs la bande du $\mu\text{-Si:H}$, est fortement asymétrique par rapport à celle du c-Si, et montre un déplacement vers les basses fréquences qui est dû à un effet de confinement des photons [17]. Cette modification du pic Raman peut être expliquée à l'aide du modèle de la longueur de corrélation [18]. Le spectre du Raman du a-Si:H (figure III-d) est bien présenté par la bande vers 480 cm^{-1} caractéristique du mode **TO** du silicium amorphe. Enfin Le spectre Raman (figure III-9-c) de la couche déposée au seuil de transition $\mu\text{-Si:H/a-Si:H}$, est composé de la somme des deux bandes, celle du silicium fortement cristallin et celui de silicium hydrogéné complètement amorphe.

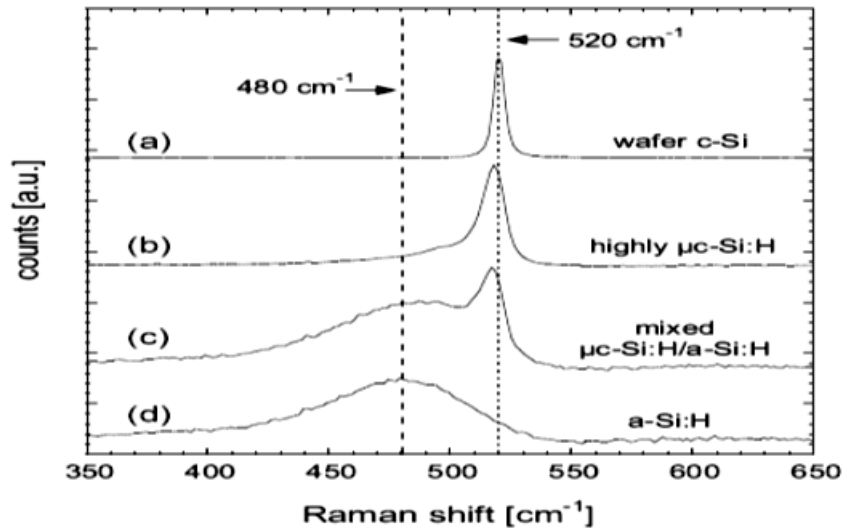


Figure III-9 : Exemples de spectres Raman obtenus pour : (a) Wafer de c-Si, (b) couche de $\mu\text{c-Si:H}$ fortement microcristalline, (c) couche au seuil de transition entre $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ et (d) un échantillon de a-Si:H [16].

Sur la figure III-10, sont présentés trois spectres Raman typiques, obtenus pour trois de nos échantillons déposés à différentes pressions et à la même température du substrat. Ces spectres reflètent bien le caractère amorphe pour la couche déposée à 2 Pa, la transition entre l'amorphe et le microcristallin pour la couche déposée à 3 Pa et celui fortement cristallin (pour celle déposée à 4 Pa).

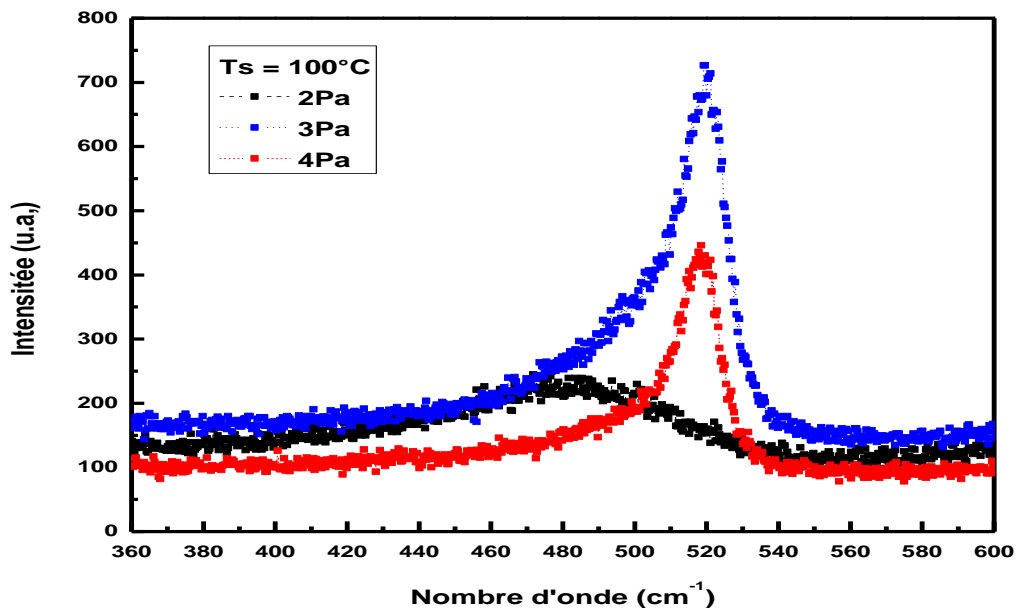


Figure III-10 : Spectres Raman typiques obtenues pour trois échantillons déposés à la température $T_s=100^\circ\text{C}$ et à différentes pressions 2, 3 et 4 Pa [Thèse de Doctorat d'état R.Baghdad, 2007].

La longueur de corrélation citée plus haut, est liée à la taille moyenne des cristallites dans le film ou à la distance moyenne entre les défauts dans les cristaux [17-18]. Si on considère que les cristallites ont toutes une forme sphérique, l'intensité Raman du premier ordre due à la composante cristalline du matériau s'écrit sous la forme :

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L_C^2 / 4) d^3 q}{[\omega_0 - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2}$$

Où L_C est la longueur de corrélation, ω_0 est la fréquence du pic Raman du premier ordre du silicium monocristallin ($\omega_0 = 520.5 \text{ cm}^{-1}$), q est exprimé en unité de $2\pi/a_0$ avec $a_0 = 0.357 \text{ nm}$ étant le paramètre du silicium cristallin et Γ la largeur à mi-hauteur du pic **TO**. Comme la taille des cristallites est supérieure au paramètre de maille, on suppose que l'on peut écrire la relation de dispersion des phonons $\omega(q)$ comme suit :

$$\omega(q) = [A + B \cos(\pi q / 2)]^{1/2}$$

où $A = 1.714 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ et $B = 1.000 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ sont obtenus expérimentalement par la diffusion des neutrons [19].

Le pic Raman est aussi affecté par la présence de contraintes dans la couche et/ou par un effet de recuit dû à l'irradiation laser durant l'expérience qui peut entraîner des désagréments dans la structure cristalline [20-21]. Les contraintes peuvent être déduites du spectre Raman par l'équation suivante :

$$\sigma = -250 \Delta \omega (\text{cm}^{-1}) \quad [22]$$

où σ exprimé en MPa, caractérise la contrainte coplanaire et $\Delta \omega = \omega_s - \omega_0$ avec ω_0 correspondant au nombre d'onde du phonon optique d'un échantillon de silicium cristallin libre de contrainte et ω_s au nombre d'onde d'un échantillon contraint.

IV-5- Evaluation de la fraction cristalline déduite à partir du spectre Raman :

La fraction cristalline (F_C) d'un échantillon est définie par :

$$F_C = \frac{V_C}{V_{\text{exp}}}$$

Où V_C est le volume cristallin et V_{exp} est le volume total de diffusion Raman. Pour un matériau composé d'une phase mixte (i.e. $V_{\text{exp}} = V_a + V_C$ avec V_a est le volume amorphe),

alors les intensités intégrés de la diffusion Raman pour les deux phases amorphe et cristalline est exprimée par [23] :

$$I_a = \sum_a V_a = \sum_a (1 - F_C) \cdot V_{\text{exp}}$$

$$I_C = \sum_C V_C = \sum_C F_C \cdot V_{\text{exp}}$$

Où $\sum_{a,C}$ est la section efficace intégrée de la diffusion Raman du mode **TO** pour les phases amorphe et cristalline, respectivement. De ces équations, nous pouvons accéder à la fraction cristalline :

$$F_C = I_C / (I_C + y \cdot I_a)$$

où y est définie comme le rapport des sections efficaces de la diffusion Raman [24] :

$$y = \sum_C / \sum_a$$

Les valeurs de I_a et de I_C sont déduites de la décomposition en différentes gaussiennes du mode **TO** du spectre Raman. I_a représente l'aire intégrée de la gaussienne correspondant à la structure amorphe (480 cm^{-1}) et I_C correspond à l'aire totale des gaussiennes correspondant à la structure cristalline (510 et 518 cm^{-1}). Nous présentons sur la figure III-10 un exemple de décomposition en gaussiennes du mode **TO**, d'un spectre Raman obtenu pour une couche déposée à température ambiante et à la pression de 3 Pa.

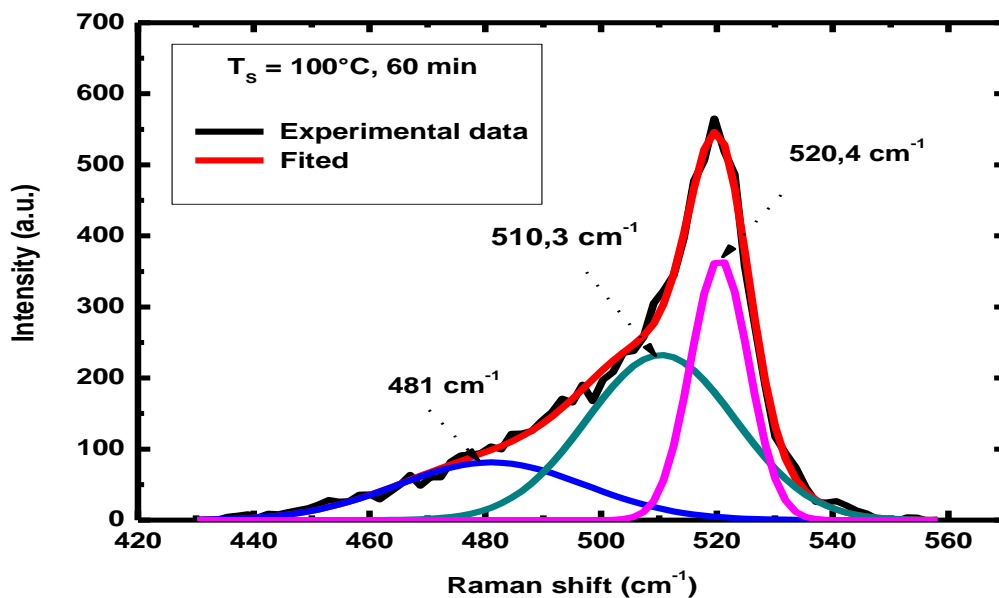


Figure III-10 : exemple de déconvolution d'un spectre de diffusion Raman dans le mode **TO**.

La valeur de y est encore un sujet de discussion. Plusieurs groupes de recherche ont publié des valeurs de y variant de 0.88 à 1 [25]. D'autre part, y dépend de la taille des cristallites (longueur de corrélation L_C) et de la longueur d'onde d'excitation. Pour une taille de cristallites de 20 nm, la relation donnée par Bustarret et al [23] :

$$y(L_C) = 0.1 + \exp\left[-\left(\frac{L_C}{250}\right)\right]$$

où L_C est en Å. alors on obtient une valeur de $y \approx 0.55$ pour une longueur d'onde d'excitation de 514nm et $y \approx 0.23$ pour une longueur d'excitation de 633 nm. Dans notre travail, nous prendrons $y=1$, puisque ce facteur ne reflète pas la fraction cristalline, nous utiliserons le rapport simple entre les intensités intégrées du pic Raman. Ce rapport est évalué à partir de la déconvolution du spectre Raman, comme étant le rapport des aires intégrés des pics relatifs à la phase cristalline sur l'aire totale :

$$F_c = \frac{I_c}{(I_c + I_a)}$$

Les mesures de la diffusion Raman sur nos échantillons ont été réalisées sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon T64000, avec un laser Argon délivrant un faisceau de longueur d'onde 514.5 nm. L'excitation par le laser et la collection de la lumière diffusée se fait dans la configuration de rétro diffusion à travers l'objectif (x100/0.95) d'un microscope optique. Le diamètre du spot est d'environ 1µm. Afin d'éviter toute détérioration de l'échantillon au cours de l'analyse, la puissance du laser est inférieure à 4 mW. Dans ces conditions, la densité d'irradiation est de l'ordre $6.4 \cdot 10^8$ mW/cm². Ces mesures ont été effectuées à température ambiante dans la gamme 200-700 cm⁻¹ avec une résolution de 3 cm⁻¹.

Références du chapitre III :

- [1]- M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev **B 16**, 3556 (1977).
- [2]- M. Luckovsky, R.J. Nimanich et J.C. Knights, Phys. Rev **B 16**, 2064 (1979).
- [3]- E.C. freeman et W. Paul, Phys. Rev **B18**, 4288 (1978).
- [4]- G.A.N. Connell et J.R. Pawlik, Phys. Rev **B 13**, 787 (1976)).
- [5]- M.H. Brodsky, Thin Solid Films **40**, 23 (1977).
- [6]- M. Lucovsky, R.J. Niamanich et J.C. Knights, Phys. Rev **B 16**, 2064 (1979).
- [7]- M. Cardona, Phys. Stat. Sol (b)**118**, 463 (1983).
- [8]- M. Cardonna et Güntherodt « light Scattering in solids (I to IV) », Topics in applied Physics (Springer Verlag, New York 1982-1985).
- [9]- A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Langford et N. Maley, Phys. Rev **B 45**, 13367 (1992).
- [10]- G. Talukder, J.L.C. Cornish, P. Jennings, G.T. Hefter, B.W. Clare et J. Livingstone, J. Appl. Phys **71**, 403 (1992).
- [11]- G. Landsberg Zeitschr. 4. Phsik **43**, 773. 1927: **45**, 442.1927.
- [12]- G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [13]- C.V. Raman et K.S. Krishman, Nature **121**/3048, 501 (1928).
- [14]- W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [15]- S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [16]- Corinne Droz, Thèse de Doctorat ès Science. Institut de Microélectronique, Université de Neuchâtel, Suisse, 2003.
- [17]- H. Richter, Z.P. Wang et L. Ley, Solid. State. Commun.**39**, 625 (1981).
- [18]- I.H. Campbell et P. M.Fauchet, Solid. State .Commun **58**,739 (1986).
- [19]- R. Tubino, L. Piseri et G. Zerbi, J. Chem. Phys. **56**, 1022 (1972).
- [20]- T.R. Hart, R.L. Aggarwal et B. Lax, Phys. Rev. **B 1**, 638 (1970).
- [21]- R. Tsu et J.G. Hernandez, Appl. Phys. Lett. **41**, 1016 (1982).
- [22]- E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F.H. Pollak et M. Cardona, Solid State Commun, **8**, 133 (1970).
- [23]- E. Bustarret, M.A. Hachiba at M. Brunel, Appl. phys. Lett. **52**, 20676 (1954).
- [24]- R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee et K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **40/6**, 534 (1982).
- [25]- R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee et K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **40/6**, 534 (1982).