

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas – Sétif

U F A S (A LGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie
Département d'Electronique

Pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Instrumentation

Par

KESMIA Abderrezzak

Thème :

**Etude de l'effet photoacoustique dans les
semiconducteurs composés de deux couches**

Soutenu le: / / 2012 devant la commission d'examen:

Mr. T. MOHAMADI

Prof. à l'université F.A.-Sétif

Président

Mr. A. FERHAT HAMIDA

M.C.A à l'université F.A.-Sétif

Examineur

Mr. A. HASSAM

M.C.A à l'université F.A.-Sétif

Examineur

Mr. A. ZEGADI

Prof. à l'université F.A.-Sétif

Rapporteur

Remerciements

Ma première reconnaissance et ma profonde gratitude doivent être exprimées à DIEU qui m'a donné la patience, le courage et la volonté.

Je remercie Monsieur A. ZEGADI, ce travail n'aurait pu voir le jour sans sa confiance. Je lui suis reconnaissant pour son soutien constant tout au long de la période de l'apprentissage jusqu'à la phase finale de la rédaction de ce mémoire. Il a mis à ma disposition les moyens nécessaires à cette étude. Je lui suis reconnaissant également pour ses conseils, sa disponibilité, ses multiples corrections et critiques qui ont permis à ce travail de prendre forme. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur Mohamadi Tayeb, Professeur à l'université de Sétif, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier Monsieur Hassam Abdelwaheb, Maître de Conférences à l'université de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury.

Je tiens à remercier également Monsieur Ferhat Hamida Abdelhak, Maître de Conférences à l'université de Sétif, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en participant au jury.

La compréhension et les encouragements constants de ma famille m'ont également soutenu et rassuré durant toutes ces années, si j'ai réalisé une telle étude, je le dois à chaque membre de ma famille.

Je tiens également à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont participé à l'élaboration de ce travail.

Enfin, je ne pourrais finir sans remercier tous les enseignants du département d'électronique.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

✚ Mes très chers parents qui m'ont soutenu pendant toute la durée de ces longues études.

✚ Mon très cher frère, Sabar.

Toute ma famille.

✚ Tout (es) mes amis (es) : Haddad Yassin, Mohamed Takarli, Boujarda Mounir et Gerdouh Feouaz.

Résumé

La spectroscopie photoacoustique (PAS) attire actuellement beaucoup d'intérêts comme une technique très fiable dans l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs massifs et en couches minces. La souplesse dans leur utilisation dans la détermination des spectres optiques d'échantillons avec des degrés de sensibilité variables et leur capacité d'étude en profondeur, font de cette technique un moyen très performant dans les essais non destructifs.

Notre objectif dans ce travail consiste à étudier la réponse photoacoustique émanant des échantillons composés de deux couches à base du silicium. On a développé une relation mathématique pour le signal photoacoustique normalisé en fonction des paramètres géométriques de la cellule photoacoustique qui permet de séparer l'absorption de chaque couche. Les résultats de simulation obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux existants dans la littérature.

Mots-clés : Photoacoustique, Propriétés optiques, Coefficient d'absorption, Silicium.

Abstract

Photoacoustic spectroscopy (PAS) is currently attracting a lot of interest as a very reliable technique in the study of the optical properties of bulk and thin film semiconductors. The flexibility in their use in determining the optical spectra of samples with varying degrees of sensitivity and the ability to study in depth, make this a very powerful technique in nondestructive testing.

Our objective in this work is to study the photoacoustic response originating from silicon based samples composed of two layers by deriving a theoretical relation for the photoacoustic signal that is going to be used to single out the absorption spectral behavior of each layer. The simulation results obtained are shown to be in good agreement with existing experimental results in the literature.

Keywords: Photoacoustic, Optical properties, Absorption coefficient, Silicon.

ملخص

المطيافية الضوئية-الصوتية (PAS) تجذب حالياً اهتمام كبير في كونها تقنية جد فعالة في دراسة الخصائص الضوئية لأشباه الموصلات الغليظة و على شكل طبقات رقيقة. مرونة استخدامها في تحديد الأطياف الضوئية للعينات بدرجات مختلفة من الحساسية والقدرة على إجراء دراسة معمقة لها، جعل هذه التقنية عالية الأداء في إجراء الاختبارات الغير متلفة للعينات.

هدفنا في هذا العمل هو دراسة الاستجابة الضوئية لعينات السيلكون ذات طبقتين. من اجل هذا قمنا بتطوير علاقة رياضية للطيف الضوئي الموحد بدلالة المتغيرات الهندسية للخلية الضوئية التي تسمح لنا بفصل امتصاص كل طبقة على حدى. نتائج المحاكاة المتحصل عليها هي في اتفاق جيد مع النتائج التجريبية المحصل عليها في القديم.

كلمات البحث: المطيافية الضوئية-الصوتية، الخصائص البصرية، معامل الامتصاص الضوئي، السيلكون.

Liste des symboles**Abréviation**

PAS : Spectroscopie de Photoacoustique.

EPA : Effet Photoacoustique.

FZ : Zone Fondue.

MET : Microscope à Effet Tunnel.

C.F.C : Cubique aux Faces Centrées.

PA : Photoacoustique.

OA : Optoacoustique.

Amplitude

θ : Amplitude complexe de la température périodique [K].

θ_1 : Partie réelle de l'amplitude θ [K].

θ_2 : Partie imaginaire de l'amplitude θ [K].

P_g : Amplitude de la pression complexe Q [N/m^2].

q : Amplitude du signal PA normalisé.

ξ_0 : Amplitude du vecteur électrique.

ξ_i : Amplitudes du vecteur électrique au point x .

ξ : Amplitude totale du vecteur électrique.

q_0 : Amplitude du signal PA normalisé de modèle RG.

q_{n1} : Amplitude du signal PA normalisé en cas de saturation de la couche (1).

q_{n2} : Amplitude du signal PA normalisé en cas de saturation de la couche (2).

q_{2i} : Amplitude du signal PA normalisé d'un échantillon à double couches.

q_{1i} : Amplitude du signal PA normalisé de la couche (2).

Coefficient

t_{ij} : Coefficient de transmission complexe.

r_{ij} : Coefficient de réflexion complexe.

Concentration

n_l : Concentration des lacunes [cm^{-3}].

N : Concentration des atomes dans le réseau [cm^{-3}].

N_a : Concentration de donneurs [cm^{-3}].

N_d : Concentration d'accepteurs [cm^{-3}].

ΔP_s : Concentration des porteurs [cm^{-3}].

Constantes

h : Constante de Planck [$4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV/s}$].

K_B : Constante de Boltzmann [$8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$].

C_{11}, C_{12} et C_{44} : Constantes élastiques [Pa].

η : Efficacité de conversion de la lumière en chaleur.

γ : Rapport des chaleurs spécifiques.

Défaut

V^+ : Vacants de charge positive.

V^- : Vacants de charge négative.

Si_i : Défauts interstitiels du silicium.

Densité

n_s : Densité des défauts de Schottky [cm^{-3}].

N' : Densité des sites interstitiels [cm^{-3}].

ρ_i : Densité du matériau [g/cm^3].

H_1 : Densité de la chaleur produite dans la couche (1) [W/cm^3].

H_2 : Densité de la chaleur produite dans la couche (2) [W/cm^3].

Fréquence

ν : Fréquence de propagation de la lumière [Hz].

ω : Fréquence angulaire de modulation du faisceau lumineux [rd/sec].

f : Fréquence de modulation [Hz].

Intensité

I : Flux de la lumière modulé [W/cm^2].

I_0 : Flux de la lumière incidente [W/cm^2].

I_1 : Intensité de la lumière incidente sur la couche (1) [W / cm^2].

I_2 : Intensité de la lumière incidente sur la couche (2) [W / cm^2].

Indice

s : Indice de l'échantillon.

g : Indice du gaz.

w : Indice de la fenêtre optique.

b : Indice du matériau de fond.

Paramètres

a : Paramètre cristallin de la maille [$\text{\AA}$].

r : Distance la plus courte entre deux atomes voisins [$\text{\AA}$].

D_c : Diamètre de la cellule PA [cm].

L_c : Longueur de la cellule PA [cm].

L_s : Epaisseur de l'échantillon [mm].

L_b : Epaisseur du matériau de fond [mm].

L_g : Longueur de la colonne du gaz [mm].

L_w : Longueur de la fenêtre optique [mm].

λ_g : Longueur d'ondes acoustiques [cm].

λ : Longueur d'ondes [nm].

V : Volume du gaz [cm^3].

V_0 : Volume du gaz à la température ambiante [cm^3].

d_0 : Épaisseur d'une couche d'échantillon [μm].

L_1 : Épaisseur de la première couche de l'échantillon [μm].

L_2 : Épaisseur de la deuxième couche de l'échantillon [mm].

L_{sg} : Épaisseur de la couche de la graisse du silicium [mm].

Phase

ψ : Phase [rd].

Pression

P : Pression [N/m^2].

P_0 : Pression à la température ambiante [N/m^2].

- $\Delta P(t)$: Variation physique de la pression [N/m^2].
- Q : Variation complexe de la pression [N/m^2].
- Q_1 : Partie réelle de la pression complexe Q [N/m^2].
- Q_2 : Partie imaginaire de la pression complexe Q [N/m^2].
- Q_{01} : Pression correspond à la saturation de la couche (1) [N/m^2].
- Q_{02} : Pression correspond à la saturation de la couche (2) [N/m^2].

Propriétés électriques

- μ : Mobilité [$cm^2/V\text{-sec}$].
- μ_1 : Mobilité due à la présence des phonons acoustiques [$cm^2/V\text{-sec}$].
- μ_i : Mobilité des impuretés ionisées [$cm^2/V\text{-sec}$].
- L_e : Longueur de diffusion des électrons [cm].
- τ_e : Durée de vie des électrons [sec].
- μ_e : Mobilité des électrons [$cm^2/V\text{-sec}$].
- L_h : Longueur de diffusion des trous [cm].
- τ_h : Durée de vie des trous [sec].
- μ_h : Mobilité des trous [$cm^2/V\text{-s}$].
- s : Vitesse de recombinaison de surface [cm/sec].
- L : Longueur de diffusion des porteurs.
- τ : Durée de vie des porteurs minoritaires [sec].
- D : Coefficient de diffusion des porteurs [$cm^2V^{-1}sec^{-1}$].

Propriétés optiques

- α : Coefficient d'absorption.
- α_a : Coefficient d'absorption pour une transition avec absorption d'un phonon [cm^{-1}].
- α_e : Coefficient d'absorption pour une transition avec émission d'un phonon [cm^{-1}].
- n_r : Indice de réfraction réel.
- R_{ij} : Réflectivité.
- T_{ij} : Transmissivité.
- R : Réflectivité à l'interface échantillon-gaz.

- R_b : Réflectivité à l'interface échantillon-matériau de fond.
 T_{gl} : Transmissivité à l'interface échantillon-gaz.
 α_1 : Coefficient d'absorption de la couche (1) [cm^{-1}].
 α_2 : Coefficient d'absorption de la couche (2) [cm^{-1}].
 α_{01} : Valeur initiale du coefficient d'absorption [cm^{-1}].
 α_{02} : Valeur initiale du coefficient d'absorption [cm^{-1}].

Propriétés thermodynamiques

- C_s : Chaleur spécifique [$J.g^{-1}.K^{-1}$].
 dQ : Quantité de chaleur [J].
 κ : Conductivité thermique [$W.cm^{-1}.K^{-1}$].
 κ_i : Conductivité thermique du matériau [$W.cm^{-1}.K^{-1}$].
 C_i : Chaleur spécifique [$cal/g.C$].
 β_i : Diffusivité thermique [cm^2/sec].
 a_i : Coefficient de diffusion thermique [cm^{-1}].
 μ_i : Longueur de diffusion thermique [cm].

Energie

- E : Energie [eV].
 E_g : Energie de la bande interdite [eV].
 E_s : Energie d'activation d'un défaut de Schottky [eV].
 E_f : Energie d'activation d'un défaut de Frenkel [eV].
 E_l : Energie de formation de lacune [eV].
 W : Energie de formation de défaut [eV].
 U : Energie d'activation de migration de vacant [eV].
 E_v : Energie de la bande de valence [eV].
 E_c : Energie de la bande de conduction [eV].
 $h\nu$: Energie du photon [eV].
 E_p : Energie de phonon [eV].
 E_0 : Energie des photons incidents [eV].

E_i : Energie des photons incidents [eV].

Température

T : Température [K].

T_{fc} : Température de fusion [K].

ϕ : Température dans la cellule [K].

T_{ac} : Variation physique de la température dans le gaz [K].

$\overline{\phi}_{ac}$: Température spatiale moyenne du gaz à l'intérieur de la couche limite [K].

Φ : Température ambiante [K].

θ : Température périodique à l'interface gaz-échantillon [K].

θ_0 : Composante DC de la température à l'interface gaz-échantillon [K].

ΔT : Température à la surface de l'échantillon [K].

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : PROPRIETES DU SILICIUM	3
I.1 INTRODUCTION	3
I.2 METHODES DE PRODUCTION DU SILICIUM	3
I.2.1 Réduction de la silice.....	4
I.2.2 Purification du silicium.....	4
I.2.3 Principales méthodes d'élaboration du silicium.....	4
I.2.3.1 Méthode de Czochralski	5
I.2.3.2 La méthode de la Zone Fondue (FZ)	6
I.3 STRUCTURE CRISTALLINE	6
I.4 STRUCTURE DE BANDES.....	8
I.5 LES DEFAUTS	8
I.5.1 Les lacunes.....	9
I.5.2 Les défauts interstitiels	9
I.5.3 Les défauts substitutionnels	9
I.5.4 Défaut de Frenkel et de Schottky	10
I.5.5 Les dislocations	11
I.5.6 Les défauts intrinsèques dans le silicium.....	11
I.5.6.1 Les vacants.....	11
I.5.6.2 L'interstitiel du silicium.....	12
I.6 LES PROPRIETES ELECTRIQUES.....	13
I.6.1 La mobilité	13
I.6.2 La résistivité.....	14
I.6.3 Longueur de diffusion des porteurs minoritaires	15
I.6.4 Durée de vie des porteurs minoritaires	15
I.6.5 Vitesse de recombinaison de surface.....	16
I.7 LES PROPRIETES OPTIQUES.....	16
I.7.1 Coefficient d'absorption	16
I.7.2 Indice de réfraction réel	18
I.8 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES	18

I.8.1	La densité	18
I.8.2	Chaleur spécifique	18
I.8.3	Conductivité thermique.....	19
I.8.4	Température de fusion	19
I.9	PROPRIETES MECANQUES.....	19
I.10	LE DOPAGE	20
I.10.1	Les impuretés de dopage usuelles	20
I.10.2	Les niveaux profonds.....	21
I.11	CONCLUSION.....	21
 CHAPITRE II : EFFET PHOTOACOUSTIQUE DANS LES SEMICONDUCTEURS		22
II.1	INTRODUCTION	22
II.2	PRINCIPE DE BASE DE LA TECHNIQUE PAS	22
II.3	SPECTROMETRE PHOTOACOUSTIQUE	23
II.3.1	Sources de radiation.....	24
II.3.2	Les modulateurs	24
II.3.3	La cellule photacoustique	24
II.4	APPLICATIONS DE LA PAS.....	26
II.5	AVANTAGES DE LA PAS.....	26
II.6	MODELE DE ROSENCWAIG ET GERSHO : MODELE RG	27
II.6.1	Les équations du flux de chaleur	27
II.6.2	Production du signal acoustique.....	30
II.6.3	Détermination du coefficient d'absorption	32
II.7	ETUDE DU SIGNAL PA	32
II.7.1	Influence de la fréquence de modulation sur la réponse PA.....	33
II.7.2	Influence du coefficient d'absorption sur la réponse PA	34
II.8	MODELE DE SABLIKOV ET SANDOMIRSKII : MODELE SS	35
II.8.1	Calcul de la réponse photacoustique	36
II.8.2	Etude de l'influence de la durée de vie des porteurs sur la réponse PA.....	37
II.8.3	Etude de l'influence de la vitesse de recombinaison de surface sur la réponse PA	38
II.8.4	Comparaison entre les modèles RG et SS	40
II.9	CONCLUSION	42

CHAPITRE III : EFFETS DES REFLEXIONS SUR LE SIGNAL	
PHOTOACOUSTIQUE	43
III.1 INTRODUCTION	43
III.2 PROBLEMATIQUE	43
III.3 DERIVATION DE LA DENSITE DE CHALEUR	43
III.4 ÉQUATIONS DU FLUX DE CHALEUR	45
III.5 DISTRIBUTION DE TEMPERATURE.....	46
III.6 PRODUCTION DU SIGNAL PA	47
III.7 DISCUSSION.....	48
III.8 DETERMINATION DU SIGNAL NORMALISE D'AMPLITUDE	52
III.8.1 Analyse de l'amplitude du signal PA	52
III.8.2 Cas spéciaux.....	55
III.8.3 Discussion	56
III.8.4 Détermination du coefficient d'absorption selon le modèle simple couche avec les réflexions.....	60
III.8.5 Conclusion	60
CHAPITRE IV : L'EFFET PA DANS LES ECHANTILLONS COMPOSES DE	
DEUX COUCHES	61
IV.1 INTRODUCTION.....	61
IV.1.1 Distribution de la température.....	62
IV.1.2 Production du signal PA	65
IV.1.3 Etude de l'amplitude du signal PA selon le modèle double couches	67
IV.1.3.1 Influence de la fréquence de modulation sur l'amplitude du signal PA.....	67
IV.1.3.2 Influence du coefficient d'absorption sur l'amplitude du signal PA	68
IV.1.3.3 Comparaison avec le modèle RG	69
IV.2 SIGNAL NORMALISE DU MODELE DOUBLE COUCHES	71
IV.2.1 Signal normalisé en cas de saturation de la première couche	72
IV.2.1.1 Détermination du signal normalisé q_{n1}	72
IV.2.1.2 Analyse du signal normalisé q_{n1}	74
IV.2.2 Signal normalisé en cas de la saturation de la deuxième couche	77
IV.2.2.1 Détermination du signal normalisé q_{n2}	77
IV.2.2.2 Analyse du signal normalisé q_{n2}	78

IV.2.2.3 Comparaison avec le modèle RG	80
IV.2.2.4 Comparaison avec le modèle RG avec les réflexions	82
IV.3 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC CEUX DE SIMULATION	83
IV.3.1.1 Analyse photoacoustique des échantillons du silicium non traitées	84
IV.3.1.2 Effet du traitement chimique de surface sur la réponse PA	88
IV.4 DETERMINATION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION DE LA PREMIERE COUCHE.....	90
IV.5 CONCLUSION.....	91
CONCLUSION GENERALE.....	92
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXE N°1	
ANNEXE N°2	

Introduction générale

Durant ces dernières décennies, la technique de photoacoustique a témoigné un développement presque explosif en plusieurs directions, un résultat qui est du à son application aux différents domaines de recherche. Elle est utilisée par un nombre important de scientifiques dans diverses disciplines telles que la biologie, la médecine, la chimie, en physique et en optique. Cette technique offre aux chercheurs scientifiques de précieuses informations sur le spectre optique d'absorption de n'importe quel type d'échantillons (solide, poudre, gel, liquide, etc...).

La méthode spectroscopique de photoacoustique, dénotée PAS, est non seulement unique en étant un outil très puissant dans l'étude des processus non-radiatifs impliqués dans un échantillon, mais offre également l'avantage de l'analyse de profils en profondeur et l'étude de la surface d'échantillons. Cette technique qui est issue de l'effet photoacoustique, EPA, n'exige aucune préparation de l'échantillon.

Dans les échantillons composés de deux couches, le signal photoacoustique mesuré en utilisant la PAS est le résultat de l'absorption de deux couches. Il est donc important de pouvoir séparer l'absorption de chaque couche de l'échantillon. Ceci est particulièrement important dans la gamme des coefficients d'absorption faibles. Cette région du spectre est d'une importance considérable à cause des informations qu'elle contient sur la population des défauts dans le semiconducteur, et qui affectent d'une manière significative leurs propriétés.

L'étude des échantillons solides à base du silicium composés de deux couches en utilisant la technique spectroscopique de photoacoustique fait l'objet de notre travail. Le mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques du silicium, où on rappelle sa structure de bande, ses défauts et ses méthodes de préparation.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de quelques modèles théoriques sur l'effet photoacoustique dans les échantillons solides (massifs). Le modèle de base de Rosencwaig et Gersho (RG) et le modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS) sont étudiés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre traite l'extension apportée sur l'effet photoacoustique dans les échantillons épais en tenant compte des multiples réflexions de la lumière aux interfaces de l'échantillon en se basant sur le modèle RG de base.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude d'un échantillon à base du silicium composé de deux couches en donnant une méthode de séparation de l'absorption de chaque couche.

Enfin, nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale et les perspectives que nous envisageons pour la suite à ce travail.

Chapitre I : Propriétés du Silicium

I.1 Introduction

Le silicium a été et restera très probablement le matériau dominant dans la technologie des semiconducteurs [1]. On peut dire que le silicium est le cœur des deux technologies modernes et de l'avenir. L'abondance du silicium dans la nature et sa toxicité minimale est un avantage commercial qui le distingue des autres matériaux synthétiques [2]. Notre étude est basée sur le silicium qui est, après l'oxygène, l'élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre puisqu'il représente 25,7% de sa masse. Il fait partie de la famille des cristallogènes, son symbole est "Si" et son numéro atomique est "14". Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur, mais sous des formes composées : soit sous forme de silice, qui est un dioxyde de silicium (SiO_2) et que l'on trouve dans le sable sous forme de silicates qui sont des sels dérivants de la silice et qui rentrent dans la composition d'une quantité importante de minéraux puisqu'ils constituent 97% de la croûte terrestre. Citons entre autres, le quartz, le talc ou la topaze. Il est de couleur marron foncé sous sa forme amorphe et gris-noir sous sa forme cristallisée, le silicium est quasi insoluble dans l'eau.

Son utilisation la plus ancienne est sous sa forme d'oxyde de silicium amorphe pour la fabrication du verre. Il a été, et est, en tant que corps simple, principalement utilisé comme élément d'alliage avec l'aluminium. Près de 55% de la consommation mondiale de silicium est dans l'utilisation industrielle des alliages silicium-aluminium. C'est avec l'arrivée de l'électronique qu'on lui a trouvé de nouveaux usages comme un semiconducteur.

Dans ce chapitre, nous allons revoir les propriétés physiques du semiconducteur "Silicium", rappeler ses méthodes de préparation, décrire l'état cristallin de ce dernier, rappeler sa structure de bande et ses défauts.

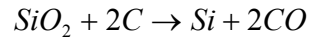
I.2 Méthodes de production du silicium

Le silicium existe essentiellement sous forme oxydée (silice, sable) et nécessite d'une part d'être réduit et d'autre part, d'être purifié afin d'obtenir un matériau de qualité électronique [3-4].

I.2.1 Réduction de la silice

On réalise une électrolyse dans un four à arc pour atteindre une température assez élevée pour faire fondre la silice. La silice est mélangée à du carbone.

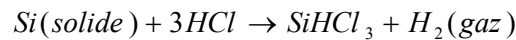
Réaction principales:



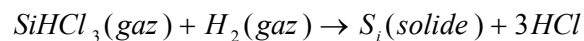
Le silicium obtenu a une pureté de 98%, il faut encore le purifier pour obtenir un matériau de qualité électronique [3-4].

I.2.2 Purification du silicium

On effectue une purification chimique. Une des méthodes, consiste à faire une distillation à partir de $SiHCl_3$ (trichlorosilane) liquide à température ambiante:



Le rendement de la réaction est égal à 90%. On a effectué une première purification car des précipités chlorés ne se mélangent pas au trichlorosilane. Puis $SiHCl_3$ (qui a une température d'ébullition faible: $31.8^\circ C$) est purifié par distillation fractionnée, il est plus volatile que les chlorures des principales impuretés. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium:



Après la distillation, la teneur en impuretés actives est inférieure à 1ppm, le silicium est alors de qualité électronique. Le silicium pur obtenu (donc intrinsèque) doit maintenant subir un double traitement à la fois d'enrichissement en matériau dopant afin d'en faire du silicium extrinsèque de type P ou N comportant une proportion d'une impureté connue et d'obtenir de plus un monocristal convenablement orienté [3-4].

I.2.3 Principales méthodes d'élaboration du silicium

En effet, le silicium précédemment obtenu était polycristallin, il y a nécessité de le transformer en monocristallin pour améliorer sa conductivité. Cette opération est réalisée dans un four à partir du bain fondu selon deux méthodes [4]:

- La méthode de Czochralski;

- La méthode de la Zone Fondue (FZ).

I.2.3.1 Méthode de Czochralski

Connue depuis 1918, la cristallogenèse par la méthode Czochralski consiste dans le tirage vertical de cristaux à partir d'un bain du matériau fondu (Figure I-1).

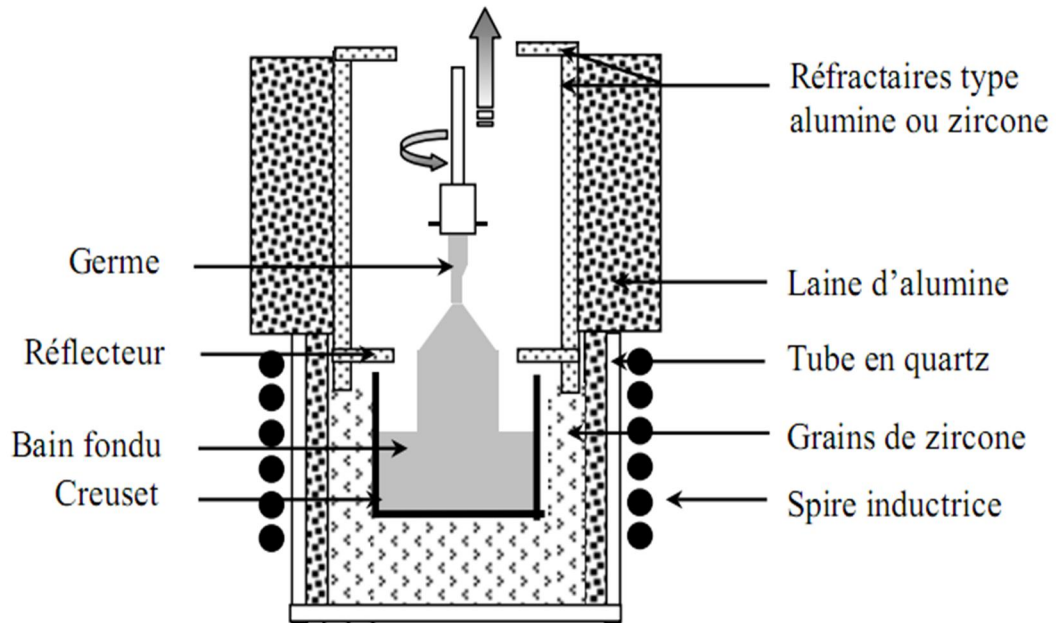


Figure I-1 : Schéma du montage du tirage vertical Czochralski [5].

Dans le cas des matériaux (spécialement les oxydes) utilisés pour des applications laser, cette technique est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux (jusqu'à 25 mm de diamètre et 10 cm de long au laboratoire) de qualité optique suffisante. Dans son principe, elle demeure simple. Le matériau à élaborer est d'abord porté à la fusion dans un creuset. Un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium ou de platine) est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, formant un ménisque et créant une interface triple liquide-solide-gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre de 1 mm/h, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide/liquide [6]. Cependant, les simples cristaux de silicium développés par la méthode de Czochralski contiennent des impuretés puisque le creuset qui contient la fonte, se dissout. Pour certains dispositifs électroniques, en particulier ceux exigés pour des applications de puissance élevée, le silicium développé par la méthode de Czochralski n'est pas assez pur. Pour ces applications, le silicium de zone fondue (FZ-Si) peut être employé à la place [4].

I.2.3.2 La méthode de la Zone Fondue (FZ)

La méthode de la Zone Fondue permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. Elle s'est donc imposée dans le domaine des semiconducteurs (Si, Ge, ...).

La méthode consiste à faire fondre localement un lingot polycristallin en le faisant passer au travers d'une bobine (l'inducteur). Le passage du lingot au travers de l'inducteur se fait verticalement de haut en bas à une vitesse très lente. L'inducteur fait partie d'un circuit électrique oscillant, alimenté par un générateur HF. Le système inducteur-générateur à haute fréquence fonctionne à une fréquence comprise entre 1 et 3 *MHz*. Le courant alternatif dans le lingot cristallin, chauffant la zone du lingot située à l'intérieur de l'inducteur au-delà de sa température de fusion, ce qui le fait fondre. Selon le lingot la puissance du générateur HF est de l'ordre de 10 à 100 *kW*. La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion.

Le lingot effectue un mouvement de rotation afin que la matière fondue ne converge pas au milieu mais qu'elle se répartisse uniformément vers l'extérieur. Lors de la fusion, les matières étrangères diffusent vers le haut, ce qui donne sa grande pureté au monocristal. La vitesse de déplacement du lingot cristallin est de l'ordre du millimètre par minute, la fabrication du lingot monocristallin dure plusieurs heures.

Du point de vue des réglages, cette méthode est un mécanisme extrêmement complexe: la vitesse d'avancée, la vitesse de fusion, le volume de fusion, les forces centrifuges et la puissance du générateur HF sont des paramètres dépendants les uns des autres et qui doivent être accordés avec une extrême précision pendant toute la durée du processus [3].

I.3 Structure cristalline

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé qui nous intéresse plus particulièrement dans notre travail, qui est caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

Dans la microphotographie de la Figure (I.2), prise par MET (Microscope à Effet Tunnel), une vue de coupe du réseau cristallin du silicium permet d'observer sa périodicité.

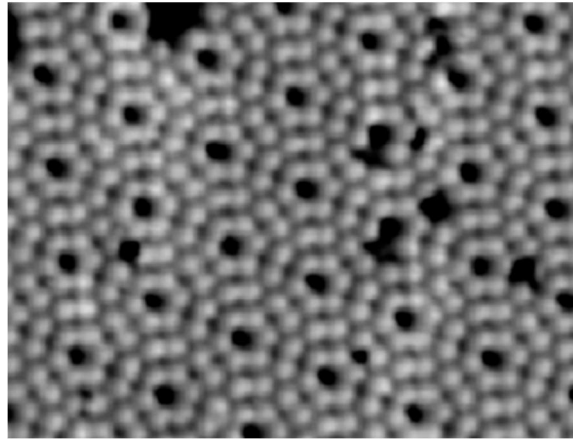


Figure I-2 : Microphotographie du réseau cristallin du silicium (plan $(1, 1, 1)$) prise par M.E.T [4].

Le silicium cristallise dans une structure dérivée de la structure cubique aux faces centrées : la structure diamant, comme le montre la Figure (I-3) [7-12].

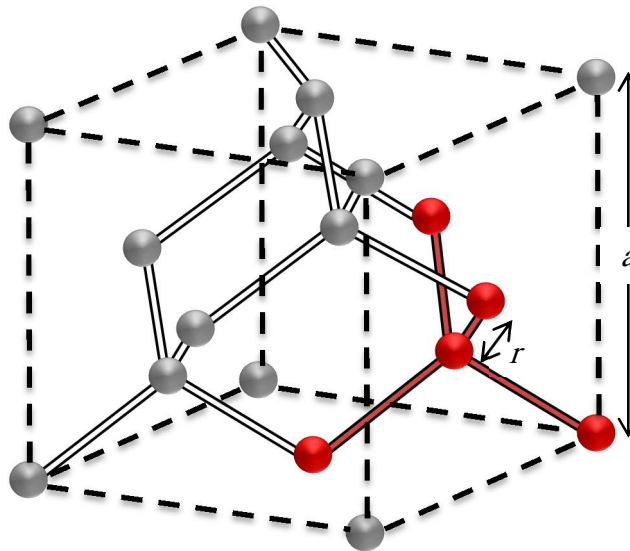


Figure I-3 : Structure du silicium cristallin (structure type diamant).

Dans ce type de structure chaque atome a quatre plus proches voisins disposés au sommet d'un tétraèdre. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures C.F.C déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale. On remarque sur la Figure (I-3) le mode de liaison tétraédrique (représenté en rouge) et quelques valeurs

caractéristiques : $a = 5,43 \text{ \AA}$ et $r = 2,35 \text{ \AA}$ [8,10], où a est le paramètre cristallin de la maille et r la distance la plus courte entre deux voisins.

I.4 Structure de bandes

Figure (I-4) est une représentation de la structure de bandes du silicium monocristallin localisée autour de la bande interdite [11,13]. La zone orangée représente la bande interdite, les bandes immédiatement au-dessus et en-dessous sont, respectivement, les bandes de conduction et de valence.

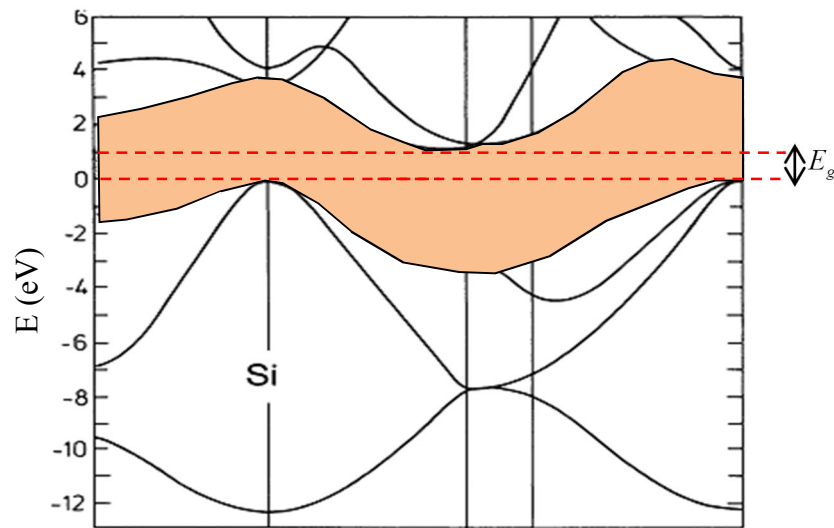


Figure I-4 : Structure de bande du silicium monocristallin

Figure (I-4) montre que le silicium a un gap indirect. L'énergie de gap, E_g , décroît avec la température suivant la relation [8]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} \quad (\text{I-1})$$

où $E_g(0) = 1,169 \text{ eV}$, $\alpha = 4,9 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 655 \text{ K}$, T : la température en Kelvin.

I.5 Les défauts

Il est généralement connu qu'un réseau cristallin parfait n'est possible que mathématiquement, et en fait, il n'existe pas dans les cristaux réels. Les défauts ou les imperfections sont trouvés dans tous les solides cristallins. La présence des défauts a

généralement un effet profond sur les propriétés physiques d'un cristal [14]. Par conséquent, il est important de discuter les différents types de défauts qui sont observés dans un solide cristallin, ce qui est particulièrement vrai pour le silicium.

I.5.1 Les lacunes

Dans un réseau d'un semiconducteur monocristallin idéal, les atomes sont disposés dans un arrangement parfait périodique. Toutefois, dans un cristal réel, il y a une absence d'un atome dans un site du réseau particulier, ce défaut est appelé lacune, elle est représentée schématiquement dans la Figure (I-5) [15] :

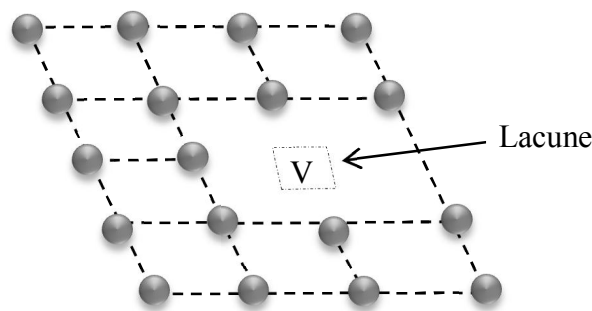


Figure I-5 lacune

La concentration des lacunes n_l à l'équilibre est donnée par [14] :

$$n_l \approx N \exp(-E_l / K_B T) \text{ pour } N \gg n_l \quad (\text{I-2})$$

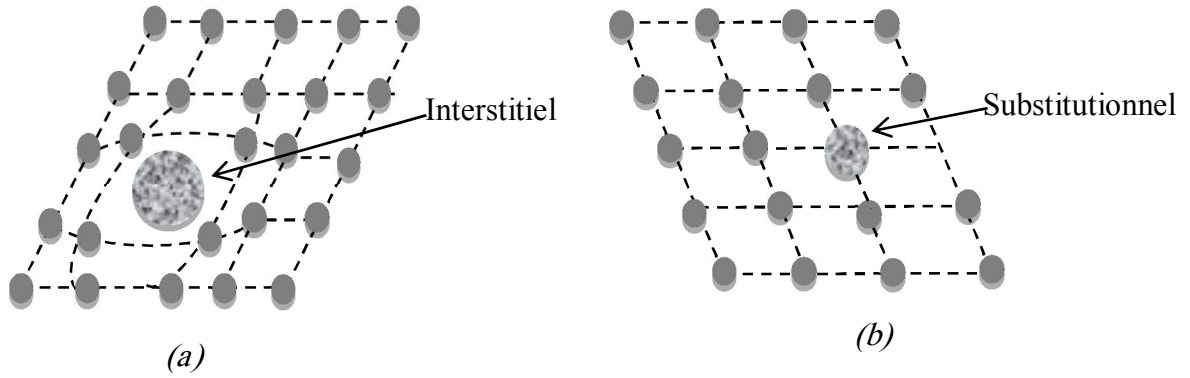
où E_l : est l'énergie nécessaire pour porter un atome d'un site à l'intérieur du réseau à un site à la surface du cristal. N : nombre d'atomes dans le réseau. K_B : est la constante de Boltzmann et T : la température en Kelvin.

I.5.2 Les défauts interstitiels

Dans une autre situation, un atome peut être situé entre les sites du réseau. Ce défaut est appelé interstitiel et qui est représenté schématiquement dans la Figure (I-6(a)) [15].

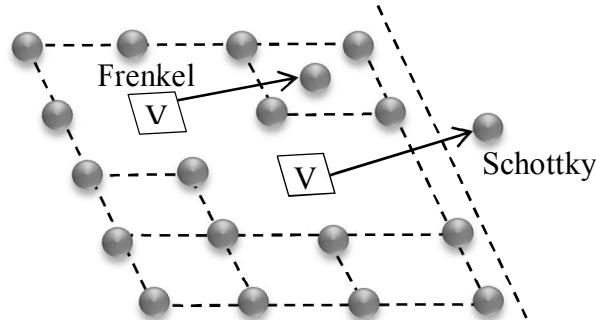
I.5.3 Les défauts substitutionnels

Un défaut substitutionnel est créé quand un atome étranger occupe un site régulier dans le réseau cristallin, comme le montre la figure (I-6(b)) [16].



I.5.4 Défaut de Frenkel et de Schottky

Deux types de défauts sont habituellement associés à la création de lacune, qui sont les défauts de Frenkel et de Schottky. Un défaut de Frenkel est créé quand un atome est déplacé de son site du réseau régulier à un site interstitiel [14], alors qu'un défaut de Schottky est formé lorsque l'atome est déplacé de son site du réseau régulier à la surface du cristal [11,14]. Figure (I-7) montre les deux défauts.



La densité des défauts de Schottky n_s dans un cristal est donnée par :

$$n_s \approx N \exp(-E_s / K_B T) \quad (\text{I-3})$$

où E_s : est l'énergie d'activation d'un défaut de Schottky.

Pour les défauts de Frenkel :

$$n_f \approx (NN')^{1/2} \exp(-E_f / 2K_B T) \quad (\text{I-4})$$

où E_f : est l'énergie d'activation d'un défaut de Frenkel. On note que N' est la densité des sites interstitiels.

I.5.5 Les dislocations

Un autre type de défaut cristallin, appelé le défaut de ligne, peut être créé dans les deux solides mono- et polycristallins. Le type le plus fréquent des défauts de ligne créé dans un solide cristallin est appelé une dislocation. La dislocation peut être décrite comme un glissement interne partiel [14].

I.5.6 Les défauts intrinsèques dans le silicium

Il y'a deux défauts fondamentaux dans le silicium, les vacants et l'interstitiel du silicium. Chacun est présent dans l'équilibre thermodynamique à toute température T finie, sa concentration étant proportionnelle à $\exp(-W/K_B T)$, où W est l'énergie de formation de défaut [17].

I.5.6.1 Les vacants

Le vacant en silicium ne peut être produit qu'à basse température parce qu'il est trop mobile. La principale caractéristique de V_{Si} (site vacant du silicium) est que les atomes voisins du silicium entourant le site vacant peuvent adopter une variété des configurations, selon l'état de charge du centre. Les atomes voisins subissent des distorsions (de Jahn-Teller) qui réduisent la symétrie du centre et reconstruisent des liaisons brisées sous diverses formes possibles [18].

Le vacant peut prendre cinq états de charge dans la bande interdite du silicium ($V^{2+}, V^+, V^0, V^-, V^{-2}$). Figure (I-8) montre les positions des niveaux des postes vacants, avant, et après, les relaxations du réseau et montre également un modèle simple (à droite de la figure) de la structure de chacun des états de charge du silicium.

Les postes vacants isolés ont été observés dans leurs états de charge positive (V^+) et négative (V^-), immédiatement après une irradiation des électrons à la température de 4.2K et même sous excitation optique. Dans un matériaux du type-N, où l'état de charge est V^{-2} , le vacant se produit à la température de 70 K, avec une énergie d'activation de migration de vacant $U = (0.18 \pm 0.02)eV$. Dans un matériau de haute résistivité, V^0 , il se produit à la température de 200 K, avec énergie $U = (0.45 \pm 0.04)eV$. En matériau du type-P, V^{2+} , il se produit à 150 K, avec énergie $U = (0.32 \pm 0.03)eV$ [19,20].

Figure (I-8) montre que le premier niveau donneur est $E(0/+) = E_v + 0.03eV$ qui est en dessous du deuxième niveau donneur $E(+/2+) = E_v + 0.13eV$ [20].

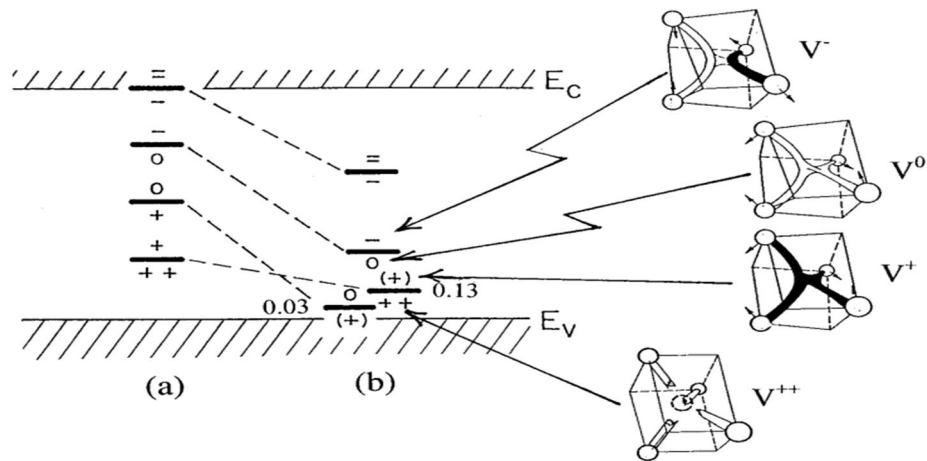


Figure I-8 : Positions des niveaux des postes vacants, avant (a), et après (b), les relaxations du réseau pour le silicium [19,20]

I.5.6.2 L'interstitiel du silicium

Dans Figure (I-9), nous présentons le diagramme d'énergie totale prévue pour les différentes configurations de défauts interstitiels du silicium Si_i^0 et ses deux états ionisés, $\text{Si}_i^+ + e^-$ et $\text{Si}_i^{2+} + 2e^-$. La première position du niveau donneur en dessous de la limite de la bande de conduction, $E(0/+) = E_c - 1.2\text{eV}$, est donc donnée par la différence d'énergies entre Si_i^0 dans sa configuration X et $\text{Si}_i^+ + e^-$ dans sa configuration B. La deuxième position du niveau donneur, $E(+/2+) = E_c - 0.4\text{eV}$, est donnée par la différence d'énergies entre la configuration B du $\text{Si}_i^+ + e^-$ et la position T du $\text{Si}_i^{2+} + e^-$ [19].

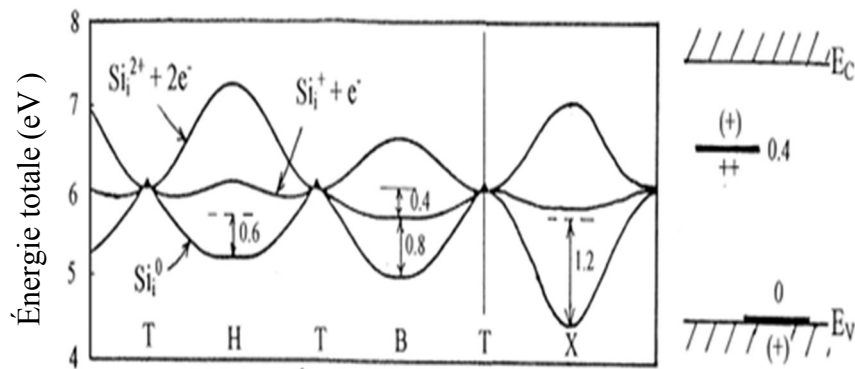


Figure I-9: Diagramme d'énergie totale prévue pour les différentes configurations d'un défaut interstitiel du silicium, les positions des niveaux de défauts sont illustrées à droite [19].

I.6 Les propriétés électriques

I.6.1 La mobilité

Pour les semiconducteurs non polaires, tel que le silicium, la présence des phonons acoustiques et des impuretés ionisées affecte d'une manière significative la mobilité, μ . La mobilité des semiconducteurs est donnée en général par la relation suivante :

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1} \quad (\text{I-5})$$

où μ_l est la mobilité due à la présence des phonons acoustiques et μ_i est la mobilité des impuretés ionisées.

Figure (I-10) montre les mobilités mesurées du silicium en fonction de la concentration des impuretés à la température ambiante. La mobilité diminue avec l'augmentation de la concentration des impuretés (à la température ambiante, les impuretés les plus superficielles sont ionisées).

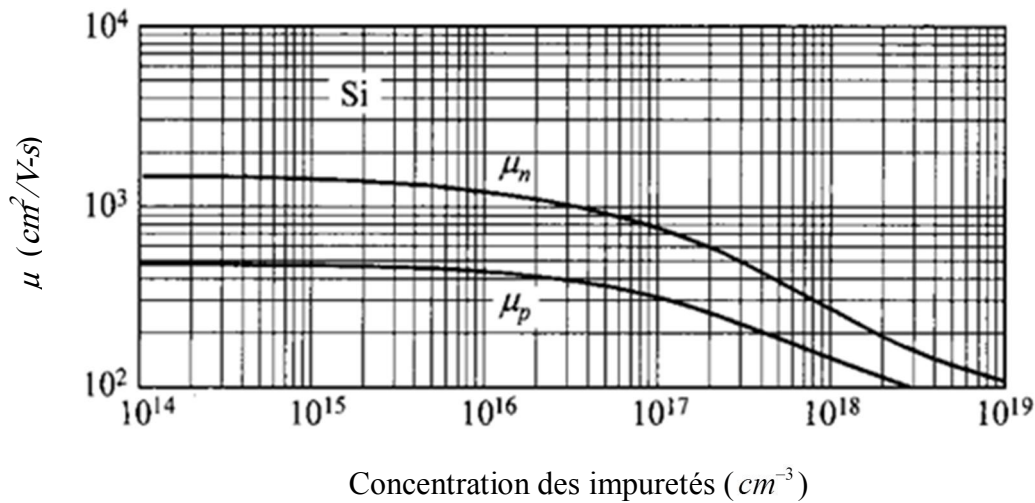


Figure I-10 : Variation de la mobilité du silicium en fonction de la concentration des impuretés [8].

Figure (I-11) montre l'effet de la température sur la mobilité pour des échantillons du silicium de type-N et de type-P. Pour les faibles concentrations d'impuretés, la mobilité est limitée par la dispersion des phonons et diminue avec la température. A la température ambiante, la mobilité varie comme $T^{-1.0}$ et $T^{-2.1}$ pour le silicium du type-N et du type-P, respectivement [8].

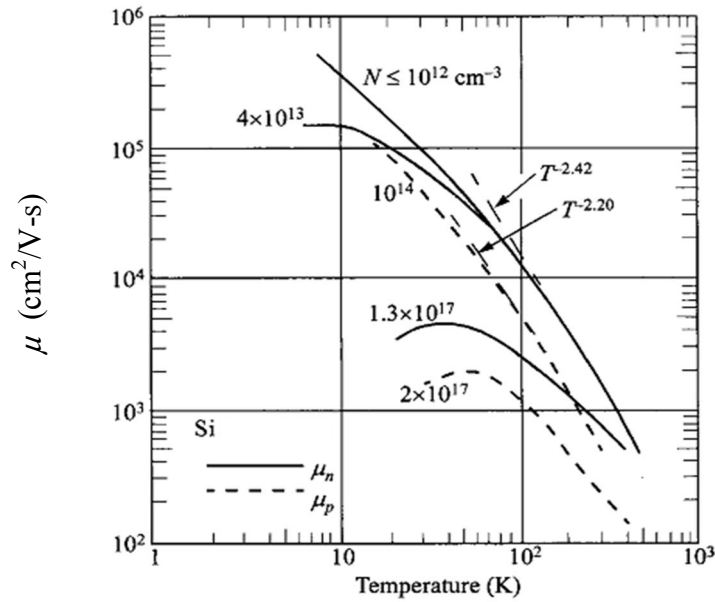


Figure I-11 : La mobilité des électrons et des trous dans le silicium en fonction de la température [8].

I.6.2 La résistivité

Figure (I-12) montre la résistivité du silicium mesurée (à 300 K) en fonction de la concentration des impuretés (phosphore pour le type-N et le bore pour le type-P). La résistivité n'est pas en relation linéaire avec la concentration, car la mobilité n'est pas une constante et elle diminue habituellement avec l'augmentation de la concentration des impuretés [8].

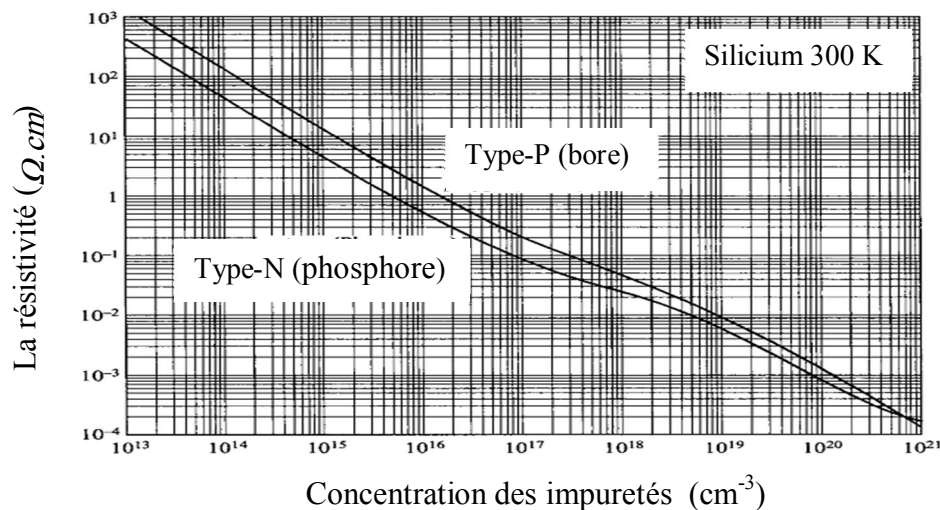


Figure I-12 : Résistivité du silicium en fonction de la concentration des impuretés à 300 K.

I.6.3 Longueur de diffusion des porteurs minoritaires

Pour le silicium de type-P, la longueur de diffusion des électrons, L_e , est donnée par l'équation (I-6) en fonction de la durée de vie des électrons, τ_e , et la mobilité des électrons μ_e [17]:

$$L_e = \sqrt{\left(\frac{K_B T}{q}\right) \mu_e \tau_e} \quad (\text{I-6})$$

où K_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et q est la charge de l'électron. La longueur de diffusion des électrons peut donc être calculée à tout niveau de dopage en utilisant les données expérimentales disponibles pour τ_e et μ_e . La longueur de diffusion des électrons, L_e , commence à diminuer en augmentant la concentration d'accepteurs au-delà d'environ 10^{16} cm^{-3} . Pour des niveaux de dopage, N_a , de plus de 10^{18} cm^{-3} , L_e est approximée par :

$$L_e = (7.13 \times 10^{14}) N_a^{-0.923} \text{ cm} \quad (\text{I-7})$$

avec N_a en cm^{-3} .

Pour le silicium de type-N, la longueur de diffusion des trous, L_h , est donnée par l'équation (I-8) en fonction de la durée de vie des trous, τ_h , et la mobilité des trous μ_h :

$$L_h = \sqrt{\left(\frac{K_B T}{q}\right) \mu_h \tau_h} \quad (\text{I-8})$$

Toute augmentation du niveau de dopage des donneurs au-delà d'environ 10^{16} cm^{-3} entraîne une diminution de L_h . Pour des niveaux de dopage, N_d , de plus de 10^{18} cm^{-3} , L_h est donnée par [17] :

$$L_h = (2.77 \times 10^{14}) N_d^{-0.941} \text{ cm} \quad (\text{I-9})$$

avec N_d en cm^{-3} .

I.6.4 Durée de vie des porteurs minoritaires

Dans le silicium type-P de haute pureté, la durée de vie des électrons τ_e est indépendante de la concentration d'accepteur, mais elle est sensible à d'autres impuretés (comme *O*, *Fe* ou *C*), le degré de perfection de cristal, et la propreté et les étapes thermiques des procédures de fabrication. La valeur la plus élevée de la durée de vie des électrons dans un silicium brut de

type-P non traité fabriqué par la technique de la zone fondue (FZ) est de l'ordre de 20 ms . Pour des niveaux de dopage plus de 10^{17} cm^{-3} , τ_e est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_e} = \left[(3.45 \times 10^{-12} N_a) + (9.5 \times 10^{-32} N_a^2) \right] s^{-1} \quad (\text{I-10})$$

Pour un silicium type-N légèrement dopé, la durée de vie des trous, τ_h , est constatée expérimentalement qu'elle est indépendante de la concentration des donneurs et très sensible à la qualité du cristal et la propreté du processus de fabrication. La plus haute valeur de la durée de vie des trous dans un silicium brut de type-N non traité et fabriqué par la technique de zone fondue est de l'ordre de 30 ms . Comme la concentration des donneurs augmente au-delà de 10^{16} cm^{-3} , τ_h commence à diminuer. A partir des données expérimentales disponibles pour des concentrations de donneurs, N_d , supérieures à 10^{17} cm^{-3} , τ_h est approximée par :

$$\frac{1}{\tau_h} = \left[(7.8 \times 10^{-13} N_d) + (1.8 \times 10^{-31} N_d^2) \right] s^{-1} \quad (\text{I-11})$$

N_a et N_d en cm^{-3} .

Il est important de noter que la durée de vie des porteurs minoritaires varie considérablement d'un auteur à un autre pour des concentrations inférieures à 10^{17} cm^{-3} [17].

I.6.5 Vitesse de recombinaison de surface

Les plus hautes valeurs de la vitesse de recombinaison de surface ($s \geq 5 \times 10^5\text{ cm/sec}$) sont obtenues pour des surfaces des échantillons du silicium endommagées (surface fortement implanté, surface non recuite et surface sciée). Les faibles valeurs de la vitesse de recombinaison de surface ($s = 0.25\text{ cm/sec}$) sont obtenues de surfaces en pour des passivées à l'aide de SiO_2 [17].

I.7 Les propriétés optiques

I.7.1 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption du silicium cristallin à température ambiante est illustré dans la Figure (I-13). L'absorption augmente rapidement juste au-dessus de 3 eV et passe par un maximum près de 3.5 eV . Il y a un pic relativement pointu près de 4.3 eV [21].

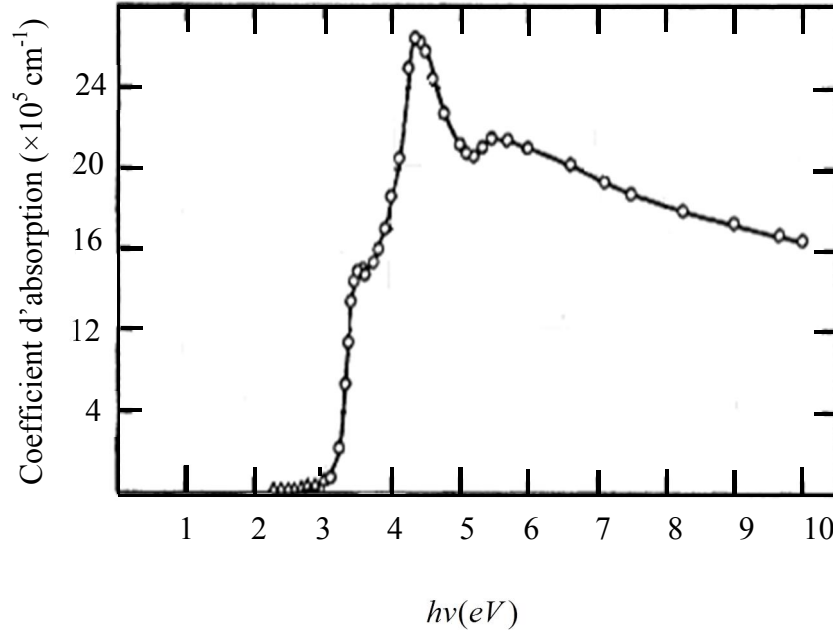


Figure I-13 : Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons [21].

Le silicium a un gap indirect. Son coefficient d'absorption pour une transition avec absorption d'un phonon est donné par [22]:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{K_B T}\right) - 1} \quad (\text{I-12})$$

Le coefficient d'absorption du silicium pour une transition avec émission d'un phonon est [22]:

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{K_B T}\right)} \quad (\text{I-13})$$

où A est une constante indépendante de l'énergie de phonon. E_p est l'énergie de phonon.

Puisque l'émission et l'absorption d'un phonon ne sont possibles qu'à la condition $h\nu > E_g + E_p$, alors, on aura un coefficient d'absorption additif comme suit :

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e$$

I.7.2 Indice de réfraction réel

La figure (I-14) montre que l'indice de réfraction réel croît lorsque l'énergie des photons augmente. Il passe par un maximum situé autour de $3,4 \text{ eV}$ ($\lambda = 365 \text{ nm}$), puis décroît à un minimum situé à 10 eV ($\lambda = 124 \text{ nm}$). L'indice de réfraction réel statique vaut 3,41.

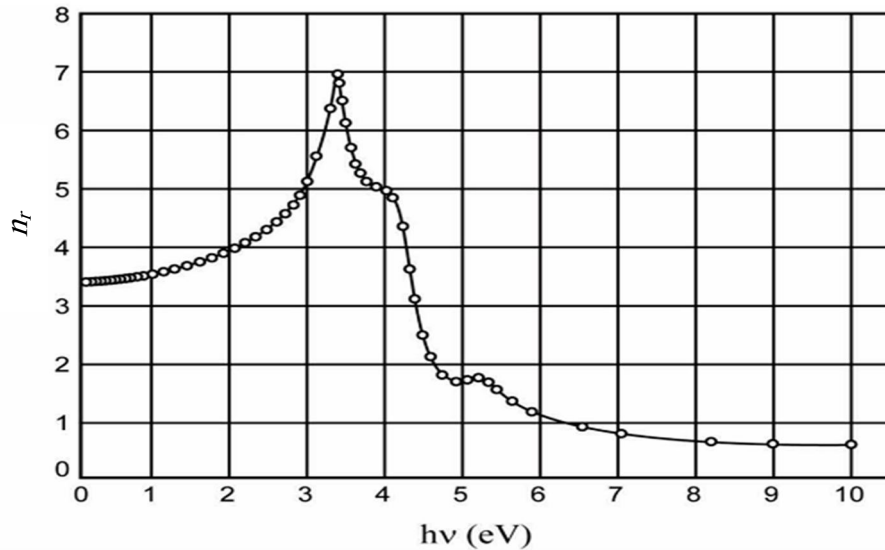


Figure I-14 : Indice de réfraction réel (n_r) du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons incidents [21].

I.8 Propriétés thermodynamiques

I.8.1 La densité

La densité du silicium cristallin est très légèrement proportionnelle à la température et on peut en général la considérer comme constante. Mais au changement de phase cristallin vers liquide, elle subit brusquement une augmentation d'environ 10% pour passer de 2.329 g.cm^{-3} à 2.520 g.cm^{-3} [23].

I.8.2 Chaleur spécifique

Dans un solide, la chaleur spécifique C_s du matériau, encore appelée capacité calorifique, est une grandeur thermodynamique qui rend compte de la quantité de chaleur dQ absorbée par ce dernier. Les conditions de pression ou de volume n'ont pas besoin d'être prises en compte car la dilatation thermique du silicium est extrêmement faible. La chaleur spécifique d'un solide dépend de sa structure cristalline, mais aussi de la température, c'est ainsi, que pour le silicium cristallin, elle est résolue en température par les expressions suivantes [24] :

$$C_S = 0,184 \exp(4,500 \times 10^{-3} T) \quad \text{pour } T < 300 \text{ K} \quad (\text{I-14})$$

$$C_S = 0,694 \exp(2,375 \times 10^{-4} T) \quad \text{pour } T \geq 300 \text{ K} \quad (\text{I-15})$$

où C_S exprimé en $J.g^{-1}.K^{-1}$; et T en Kelvin.

I.8.3 Conductivité thermique

La variation de la conductivité thermique du silicium cristallin avec la température est donnée par [24,25] :

$$\kappa = 1521 \times T^{-1,226} \quad \text{pour } T \leq 300 \text{ K} \quad (\text{I-16})$$

$$\kappa = 8,99 \times T^{-0,502} \quad \text{pour } 1200 < T \leq T_{fc} \quad (\text{I-17})$$

où κ exprimé en $W.cm^{-1}.K^{-1}$ et où T est en Kelvin. T_{fc} est la température de fusion du silicium.

I.8.4 Température de fusion

La température de fusion exacte du silicium cristallin T_{fc} est bien connue, elle est [24] :

$$T_{fc} = 1683 \text{ K} = 1410 \text{ } ^\circ\text{C}$$

I.9 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du silicium cristallin dépendent de l'orientation cristallographique. Par exemple le module de Young est d'environ 150 à 170 GPa dans le silicium polycristallin et 190 GPa dans le silicium monocristallin [26]. Dans les cristaux cubiques, trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont suffisantes pour déterminer toutes les composantes de contrainte. A une température et pression ambiantes, ces constantes sont données par Hall [27]:

$$C_{11} = 1,6564 \times 10^{11} \text{ Pa}$$

$$C_{12} = 0,6394 \times 10^{11} \text{ Pa}$$

$$C_{44} = 0,7951 \times 10^{11} \text{ Pa}$$

I.10 Le dopage

Le dopage des semiconducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semiconducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide [28]. Compte tenu des propriétés électroniques intéressantes des semiconducteurs, ils ne sont pas utilisables en cet état. C'est pourquoi on a recours à une étape technologique indispensable à la conception des composants électroniques : le dopage.

Le procédé de dopage consiste en l'introduction contrôlée au mieux, d'impuretés (les éléments dopants) dans le silicium (ou dans tout autre semiconducteur en général). Les dopants sont de deux natures :

- Donneurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges négatives.
- Accepteurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges positives.

Le silicium est situé dans la colonne IV de la classification périodique des éléments. Les éléments dopants du silicium les plus utilisés sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Les éléments dopants du silicium

Type	Accepteurs	Donneurs
Colonne	III	V
Les plus utilisés	Bore	Phosphore & Arsenic

I.10.1 Les impuretés de dopage usuelles

On appelle impuretés de dopage usuelles, les impuretés qui introduisent dans la bande interdite du semiconducteur :

- Soit des niveaux donneurs voisins du bas de la bande de conduction (1meV ou 10meV)
- Soit des niveaux accepteurs voisins du sommet de la bande de valence (1meV ou 10meV)

Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés "niveaux légers" [29].

I.10.2 Les niveaux profonds

D'autres impuretés, de même que certains défauts cristallins introduisent des niveaux d'énergie situés dans la région centrale de la bande interdite (niveaux profonds ou deep-levels). Par ailleurs, en raison de leur position centrale dans la bande interdite, les niveaux profonds, peuvent interagir avec les deux bandes permises. Il en résulte que les impuretés ou défauts introduisant de tels niveaux jouent le rôle de centres de recombinaison. De tels centres peuvent avoir un rôle bénéfique ou catastrophique sur les performances des dispositifs élaborés [29]. Le rôle le plus important des niveaux profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair, que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs longue, les niveaux profonds doivent être évités [30].

I.11 Conclusion

Les propriétés physiques du silicium cristallin ont été revues dans ce chapitre. Plusieurs de ces paramètres sont d'une importance cruciale dans le développement du prochain chapitre sur l'effet photoacoustique.

Chapitre II : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs

II.1 Introduction

La spectroscopie de photoacoustique (PAS) est devenue une technique importante dans l'étude des propriétés optiques et thermiques des matériaux. Cette technique était inventée par Alexander Graham Bell, ce n'est que dans ces dernières années que la puissance de cette méthode a été appréciée et appliquée [31].

Le premier traitement théorique de l'effet photoacoustique (EPA) sur un échantillon condensé a été publié par Parker (1973). Il a été suivi par le modèle de Rosencwaig et Gersho [32], qui est fréquemment utilisé jusqu'à présent dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Plus tard, Aamodt Murphy et Parker (1977) ont travaillé sur le modèle de Parker plus précisément. Basé sur les mêmes idées, Mc Donald et Wetsel (1978) ont développé une description assez générale de l'effet photoacoustique [33]. La théorie de l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs a été développée par Sablikov et Sandomirskii [34], avec la prise en compte des processus réels de l'absorption de la lumière et le dégagement de la chaleur.

Le terme photoacoustique (PA) ou bien optoacoustique (OA) implique la génération des ondes acoustiques ou autres effets thermoélastiques par n'importe quel type de radiation énergétique y compris la radiation électromagnétique allant des fréquences radios aux rayons X, des sources d'électrons, ions, protons, et autres particules [35]. Actuellement, la spectroscopie PA attire une grande attention comme une technique dans l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs [36]. Le but de ce chapitre est de présenter l'aspect théorique de cette technique, son instrumentation et quelques de ses applications.

II.2 Principe de base de la technique PAS

L'échantillon étudié dans cette technique (PAS) est placé à l'intérieur d'une cellule fermée contenant du gaz (comme l'air), et un microphone sensible. L'échantillon est illuminé par une lumière monochromatique modulée [32]. L'intensité du faisceau modulé de la lumière absorbée dans l'échantillon génère des changements périodiques de la température de l'échantillon. Elle chauffe le gaz dans la cellule photoacoustique. Par conséquent, des

changements périodiques de la pression dans la cellule PA sont observés. Cette pression est mesurée par le microphone et s'appelle le signal photoacoustique [37].

II.3 Spectromètre photoacoustique

La Figure (II.1) montre le schéma bloc d'un spectromètre photoacoustique. Celui-ci est constitué essentiellement de :

- 1- Une source de radiation périodique dans la gamme spectrale d'intérêt.
- 2- Une cellule contenant l'échantillon.
- 3- Un détecteur du signal PA.
- 4- Dispositif pour le traitement du signal.

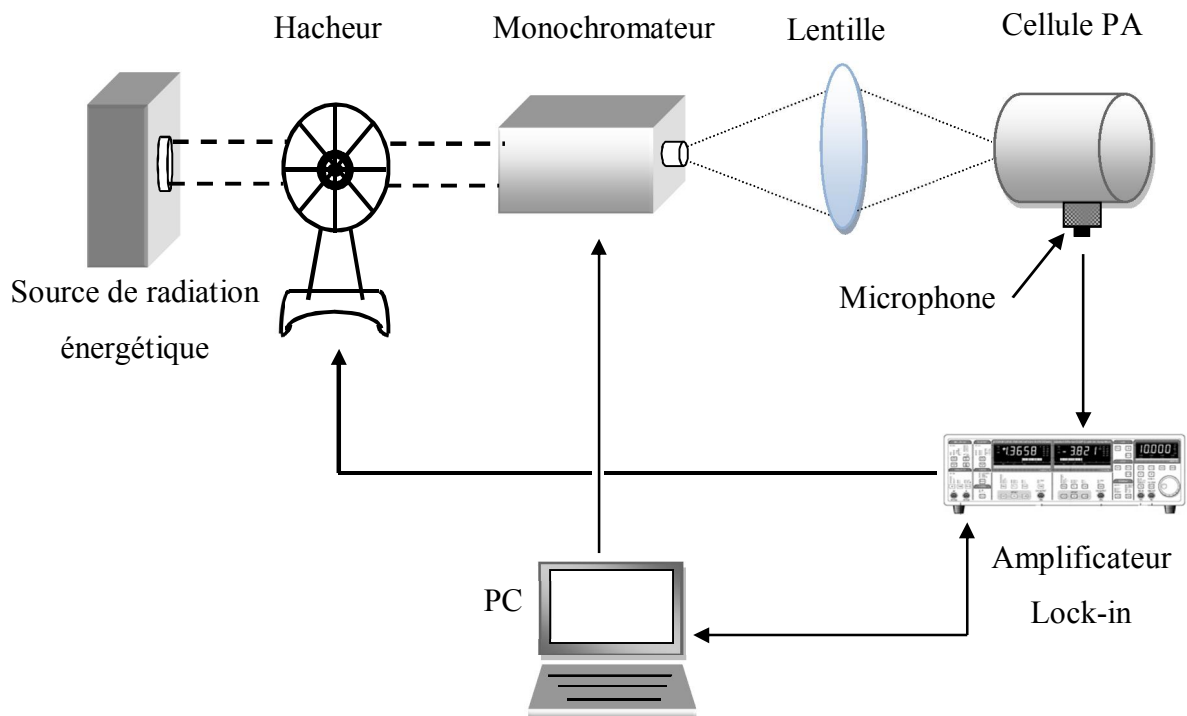


Figure II-1 : Schéma bloc d'un spectromètre de photoacoustique.

La source de radiation énergétique de forte puissance, émet un rayonnement blanc. Ce rayonnement est d'abord modulé par un hacheur. Le faisceau de lumière modulée entre dans un monochromateur qui, à sa sortie, ne laisse passer qu'une seule longueur d'ondes, puis il est

focalisé dans la cellule de l'échantillon à l'aide d'une lentille convergente. Le microphone détecte le signal photoacoustique généré par l'échantillon, ce signal est amplifié par l'amplificateur à verrouillage (Lock-in amplifier) et envoyé vers un ordinateur.

II.3.1 Sources de radiation

Généralement dans les montages des spectromètres PA on utilise des sources lasers en régime continu ou à impulsion ou la combinaison lampe-monochromateur [38]. Mais il est possible d'utiliser des sources de radiation électromagnétique dont les fréquences varient des rayons radio jusqu'aux rayons X [39].

II.3.2 Les modulateurs

Il existe plusieurs techniques de modulation qui peuvent être utilisées en PAS. Parmi les techniques de modulation les plus utilisées sont la modulation en amplitude et en fréquence [38].

II.3.3 La cellule photoacoustique

La cellule PA est un récipient pour l'échantillon et pour le microphone ou le transducteur [35]. Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA atteignant le microphone (pour une absorption de la lumière constante) dépend de la taille de la cellule et en général l'amplitude du signal PA augmente lorsque les dimensions de la cellule sont réduites [36].

Les cellules peuvent être classées en deux groupes différents : des cellules conçues pour des échantillons gazeux et autres pour des échantillons condensés. Pour le premier cas, le microphone est le plus utilisé pour la détection. En ce qui concerne le deuxième cas, le microphone et le capteur piézo-électrique sont couramment utilisés pour la détection. La méthode de détection du microphone est basée sur la détection indirecte du signal PA puisqu'elle repose sur le couplage thermique partant de l'échantillon vers la colonne du gaz, tandis que la détection à base d'un capteur piézo-électrique est basée sur la détection directe du signal PA [35].

Plusieurs cellules de différentes formes et de différents matériaux ont été réalisées. Dans ce chapitre nous donnons l'exemple de deux cellules PA qui ont été utilisées par A. Zegadi et ses co-équipiers [36], voir la figure (II-2). La première cellule (a) qui a l'avantage d'avoir un volume de gaz variable, permet d'analyser des échantillons de différentes formes et dimensions. La deuxième cellule (b) a un volume du gaz fixe et comme la cellule (a), elle a

une zone d'échantillon large permettant l'étude des échantillons de différentes formes et tailles [36].

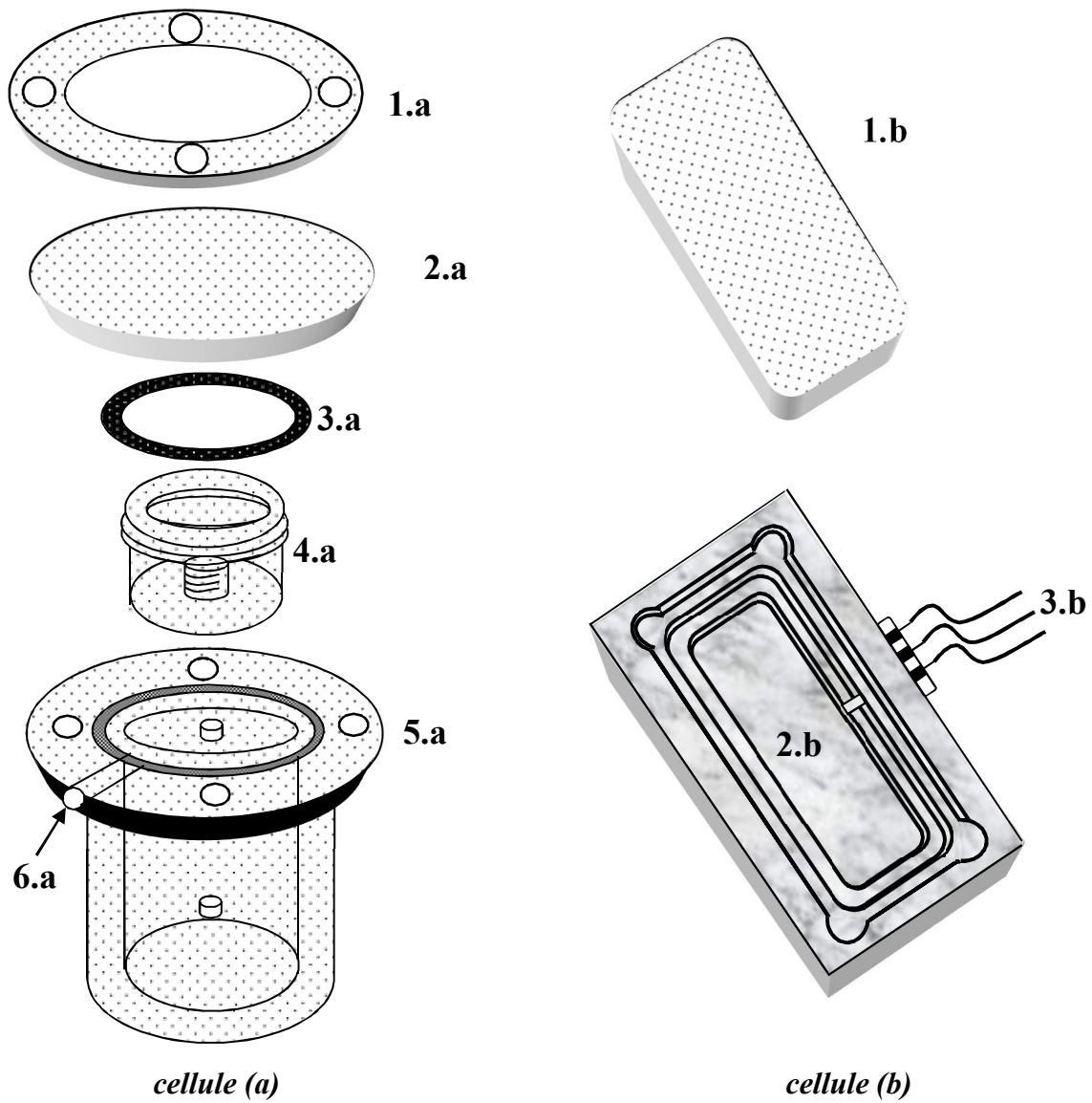


Figure II-2 : Types de cellules photoacoustiques

- 1. a- Couvert.
- 2. a- Fenêtre.
- 3. a- Rondelle en plastique.
- 4. a- Bain de l'échantillon.
- 5. a- Récipient.
- 6. a- Microphone.

- 1. b- Fenêtre.
- 2. b-Cellule de l'échantillon.
- 3. b –Microphone.

II.4 Applications de la PAS

Les applications de la spectroscopie de photoacoustique sont nombreuses et dans des domaines différents, tels que la physique, la médecine, la chimie, l'électronique et la biologie [35]. Parmi ces applications on peut citer :

- Les mesures PA nous permettent de déterminer la longueur de diffusion des porteurs, la durée de vie des porteurs et la vitesse de recombinaison de surface [34].
- Elle a un très fort potentiel comme une technique spectroscopique non seulement dans l'étude des propriétés optiques en volume, mais aussi dans les études de surface et des études de dé-excitation [32].
- La méthode peut être utilisée pour mesurer le spectre de transmission des semiconducteurs $T(\lambda)$ [37,40].
- Détermination de la hauteur de gap des semiconducteurs.
- Caractérisation des cellules solaires et dispositifs [41].
- Il a été établi que les coefficients d'absorption des semiconducteurs est compris dans une très large gamme d'environ (1 cm^{-1} à 10^5 cm^{-1}) et peut être déterminée avec une fiabilité suffisante en utilisant cette méthode [42].
- L'étude a démontré le potentiel de la technique PAS dans l'analyse des propriétés optiques des couches minces [31].
- Détermination du rendement quantique de luminescence des semiconducteurs [43].
- En médecine et en biologie cette technique peut être utilisée dans l'analyse des tissus calcifiés (dents) et les ongles et l'identification des bactéries [44].

II.5 Avantages de la PAS

- Un des principaux avantages de la spectroscopie de photoacoustique est qu'elle est capable d'obtenir des spectres similaires aux spectres d'absorption optique pour n'importe quel type de solides ou semi-solides qu'il soit cristallin, poudre, gel... etc.
- La technique nécessite une préparation minimale de l'échantillon [44].
- La lumière dispersée pose un problème avec de nombreux matériaux solides dans les techniques spectroscopiques conventionnelles mais ne présente pas des difficultés dans la technique spectroscopique de photoacoustique [32].
- La technique est sans contact, non destructive, et offre un potentiel pour une analyse en profondeur [36].

- La sensibilité de la détection dans les gaz à base de laser est maintenant avancée aux mesures d'absorption approchant 10^{-10} cm^{-1} . Tandis que les techniques conventionnelles de mesure d'absorption telles que les méthodes de transmission/réflexion ne peuvent être utilisées que dans des mesures d'absorption supérieures à 10^{-4} cm^{-1} [35].

II.6 Modèle de Rosencwaig et Gersho : Modèle RG

Le processus photoacoustique, qui commence par la création de la chaleur et se termine lorsque le signal de pression arrive au détecteur acoustique, peut être décrit en utilisant les formalismes de la thermodynamique [33].

L'expérience a montré que la source primaire du signal acoustique généré dans la cellule est le flux de la chaleur périodique transporté du solide vers le gaz lorsque ce solide est périodiquement échauffé par la lumière modulée. Seulement une couche relativement mince du gaz remplissant la cellule, et qui est adjacente à la surface du solide répond thermiquement aux flux de la chaleur périodique. Cette couche limite du gaz peut être vue comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détecté dans la cellule photoacoustique [32].

II.6.1 Les équations du flux de chaleur

Une partie ou toute la lumière absorbée par le solide est convertie en chaleur par l'intermédiaire des processus de dé-excitations non radiatives dans le solide. Rosencwaig et Gersho [32] ont formulé un modèle unidimensionnel du flux de chaleur résultant de l'énergie lumineuse absorbée par le solide dans la cellule.

Pour ce modèle la cellule est considérée comme ayant une forme cylindrique de diamètre D_c et de longueur L_c , voir la Figure (II-3). L'échantillon est considéré de la même forme que la cellule d'épaisseur L_s , sa face frontale est exposée au gaz remplissant la cellule et sa surface arrière est tenue contre un matériau de conductivité thermique négligeable et d'épaisseur L_b . La longueur L_g de la colonne du gaz dans la cellule est donnée par $L_g = L_c - (L_b + L_s)$. En supposant que le gaz et le matériau de fond n'absorbent pas de lumière [32]. Le modèle du piston de RG assume que la pression est uniforme sur tout la colonne du gaz, cela est correcte lorsque $L_g \ll \lambda_g$, où λ_g est la longueur d'ondes acoustiques

dans le gaz pour la fréquence de modulation choisie [45]. La cellule est fermée par une fenêtre d'épaisseur L_w [33], voir la Figure (II-3).

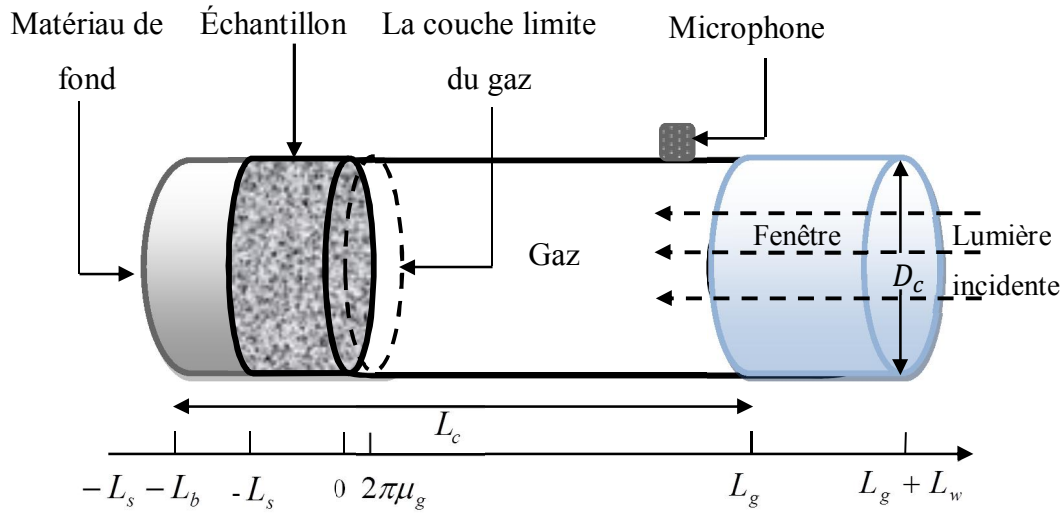


Figure II-3 : La cellule Photoacoustique

,n

On définit les paramètres suivants :

κ_i : la conductivité thermique du matériau i en $[cal/cm.sec.^{\circ}C]$.

ρ_i : la densité du matériau en $[g/cm^3]$.

C_i : la chaleur spécifique en $[cal/g.^{\circ}C]$.

$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}$: la diffusivité thermique en $[cm^2/sec]$.

$a_i = \left(\frac{\omega}{2\beta_i} \right)^{1/2}$: le coefficient de diffusion thermique en $[cm^{-1}]$.

$\mu_i = 1/a_i$: la longueur de diffusion thermique $[cm]$.

i : peut prendre les indices : s , g , ou b , qui représente, respectivement, l'échantillon, le gaz, ou le matériau de fond.

ω : est la fréquence angulaire de modulation de la lumière incidente $[rad/sec]$.

La source de la lumière injectée est monochromatique, modulée sinusoïdalement, de longueur d'ondes λ et d'intensité [32] :

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (II-1)$$

où I_0 est le flux de la lumière monochromatique incidente en $[W/cm^2]$.

En définissant le coefficient d'absorption α de l'échantillon solide en (cm^{-1}) pour la longueur d'ondes λ , la densité de chaleur produite en tout point x due à la lumière absorbée par l'échantillon est donnée par [32] :

$$\frac{1}{2} \alpha I_0 \exp(\alpha x) (1 + \cos \omega t) \quad (II-2)$$

L'équation de diffusion thermique dans l'échantillon est donnée par [32] :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} - A \exp(\alpha x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad , \text{ Pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (II-3)$$

avec

$$A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2\kappa_s},$$

où ϕ est la température dans la cellule, A une constante et η est l'efficacité à laquelle la lumière absorbée, à la longueur d'ondes λ , est convertie en chaleur. Pour la plupart des solides η est presque égale à 1 à la température ambiante.

Pour le matériau de fond et le gaz, les équations de diffusion de chaleur sont données par [32] :

$$\frac{\partial^2 \phi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \phi_b}{\partial t}, \quad \text{pour } -L_s - L_b \leq x \leq -L_s \quad (II-4)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \phi_g}{\partial t}, \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L_g \quad (II-5)$$

La solution de l'amplitude complexe (θ) de la température périodique à l'interface gaz-échantillon ($x=0$), est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\alpha L_s)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right) \quad (II-6)$$

$$\text{où : } \left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \\ g &= \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \\ \sigma_s &= (1+j) a_s \end{aligned} \right\} \quad (II-7)$$

La variation physique de la température dans le gaz est donnée par :

$$T_{ac}(x,t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (\text{II-8})$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de θ .

Dans la simulation du modèle (RG), on suppose que les échantillons sont thermiquement épais et optiquement opaques. La Figure (II-4) illustre la distribution spatiale de la température dans la couche du gaz adjacente à la surface des échantillons solides (CuInSe_2 et Si). La cellule est réalisée en acier-inoxydable et le gaz est de l'air. Les paramètres thermiques de quelques matériaux utilisés dans les simulations sont donnés dans l'annexe N°1.

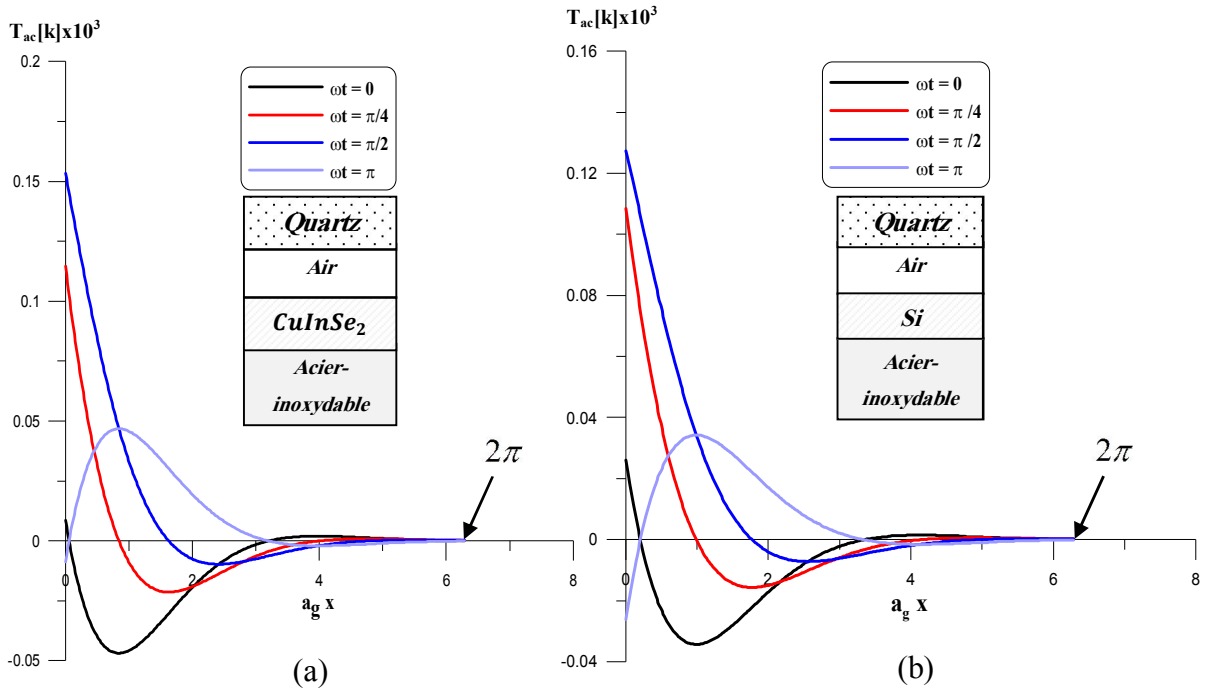


Figure II-4 : La distribution spatiale de la température dans la couche de gaz adjacente à la surface de l'échantillon solide (CuInSe_2 et Si) à la fréquence de modulation de $f = 112 \text{ Hz}$ pour $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$.

Nous remarquons que la température s'atténue rapidement envers zéro avec l'augmentation de la distance x . De ce fait, Rosencwaig et Gersho [32] ont défini une couche fine du gaz d'une épaisseur $2\pi\mu_g$ qui répond thermiquement aux variations de la température périodique à la surface de l'échantillon.

II.6.2 Production du signal acoustique

La température spatiale moyenne du gaz à l'intérieur de la couche limite en fonction du temps peut être déterminée en évaluant l'équation (II-9) [32] :

$$\overline{\phi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x, t) dx \quad (\text{II-9})$$

A cause des échauffements périodiques de la couche limite, celle-ci va se dilater puis se contracter périodiquement, et donc on peut penser à un piston acoustique agissant sur le reste de la colonne du gaz. Ce déplacement du piston du gaz dû aux échauffements périodiques peut être estimé par l'utilisation de la loi du gaz idéal [32] :

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\overline{\phi}_{ac}}{T_0} = \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}T_0} \exp\left[j(\omega t - \frac{\pi}{4})\right] \quad (\text{II-10})$$

où $T_0 = \Phi + \theta_0$, Φ est la température ambiante et θ_0 est la composante DC de la température à $x=0$.

Si on suppose que le reste de la colonne du gaz répond adiabatiquement à l'action du piston, donc la pression acoustique dans la cellule due au déplacement de ce piston est déduite de la loi du gaz adiabatique:

$$PV^\gamma = \text{Constante}$$

où P est la pression, V le volume de gaz et γ le rapport des chaleurs spécifiques. Alors la variation de la pression est :

$$\delta p(t) = \frac{P_0}{V_0} \delta V = \frac{P_0}{L_g} \delta x(t) \quad (\text{II-11})$$

P_0 et V_0 sont respectivement la pression et le volume à la température ambiante et δV est le volume différentiel. Donc d'après les équations (II-10) et (II-11):

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (\text{II-12})$$

où :

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (\text{II-13})$$

La variation physique de la pression $\Delta P(t)$, est donnée par la partie réelle de $\delta P(t)$:

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{II-14})$$

où :

$$\Delta P(t) = P_g \cos\left(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{II-15})$$

Q peut être écrit sous la forme :

$$Q = Q_1 + jQ_2 = P_g \exp(-j\psi) \quad (\text{II-16})$$

avec Q_1 et Q_2 sont, respectivement, les parties réelle et imaginaire de Q . P_g et $-\psi$ sont, respectivement, l'amplitude et la phase de Q .

En remplaçant l'expression de θ dans l'expression de Q , on aura :

$$Q = \frac{\alpha I_0 \mathcal{P}_0}{2\sqrt{2}\kappa_s L_g a_g T_0 (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\alpha L_s)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right) \quad (\text{II-17})$$

Q spécifie l'enveloppe complexe de la variation sinusoïdale de la pression. Cette formule nous permet de déterminer le coefficient d'absorption optique en fonction du signal photoacoustique.

II.6.3 Détermination du coefficient d'absorption

La spectroscopie de photoacoustique offre la possibilité de déterminer le coefficient d'absorption d'un échantillon [42]. Pour un échantillon optiquement opaque et thermiquement épais le coefficient d'absorption optique suit la relation suivante [37,46-47]:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (\text{II-18})$$

où q est le signal d'amplitude PA normalisé que l'on mesure.

II.7 Etude du signal PA

Le signal photoacoustique détecté par le microphone dépend de plusieurs paramètres autres que le coefficient d'absorption, tels que la fréquence de modulation, l'intensité de la lumière modulée et les propriétés thermiques de l'échantillon, du gaz et de matériau de fond.

Dans cette section nous allons étudier les effets de la fréquence de modulation et du coefficient d'absorption sur l'amplitude et la phase du signal photoacoustique selon le modèle de Rosencwaig et Gersho [32]. Le matériau de fond de la cellule est l'acier inoxydable, le gaz correspond à l'air et l'échantillon correspond au solide, qui est le silicium (Si) ou le semiconducteur ternaire ($CuInSe_2$). La configuration de la cellule est indiquée sur chaque figure.

II.7.1 Influence de la fréquence de modulation sur la réponse PA

L'effet de l'influence de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α , sur l'amplitude et la phase du signal PA, est illustré respectivement dans les Figures (II-5) et (II-6) pour deux types de semiconducteur (CuInSe_2 et Si).

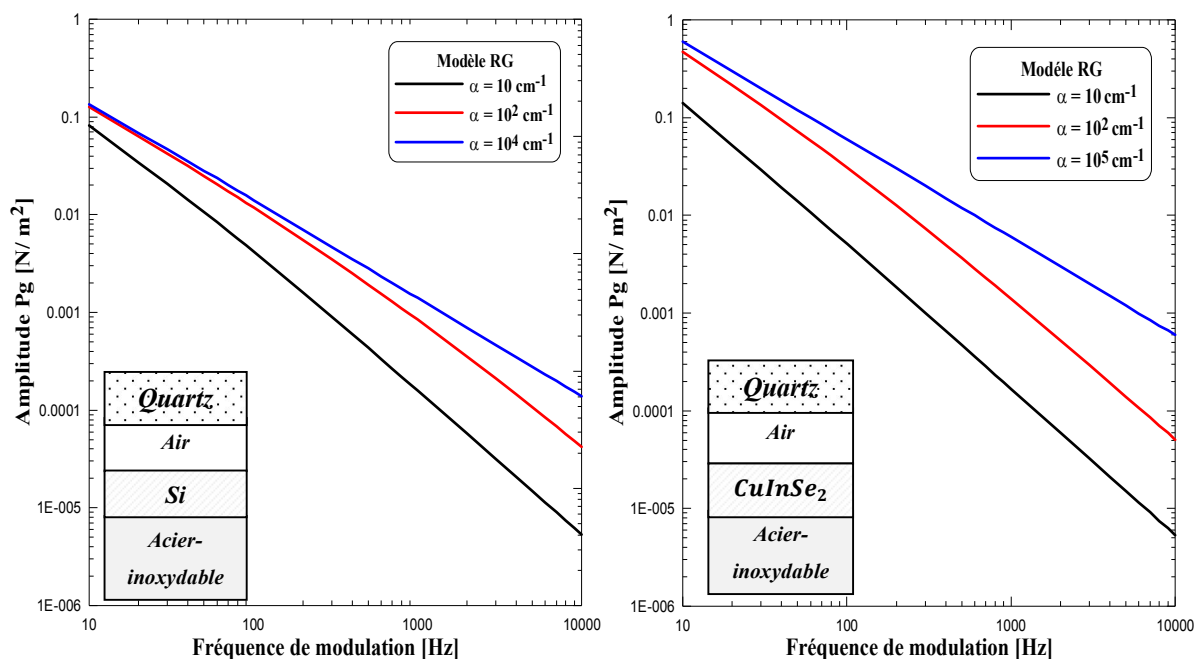


Figure II-5 : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α des échantillons : CuInSe_2 et Si

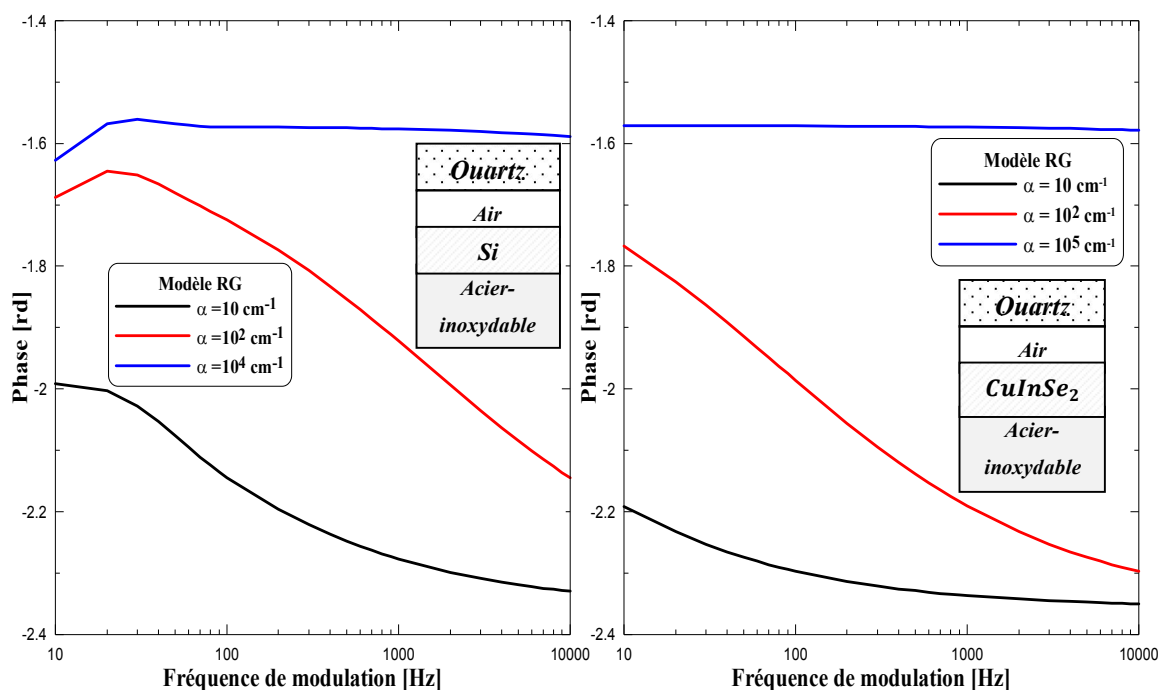


Figure II-6 : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α des échantillons : CuInSe_2 et Si

De la Figure (II.5) nous pouvons en déduire que l'amplitude de la réponse PA diminue en augmentant la fréquence de modulation quelque soit le coefficient d'absorption (faible ou fort) et quelque soit le type de l'échantillon. On remarque aussi que l'amplitude du signal PA décroît considérablement pour les faibles coefficients d'absorption. Pour le semiconducteur ternaire (CuInSe_2) le signal détecté est plus important que celui du silicium (Si) parce que le CuInSe_2 est plus absorbant.

Dans la figure (II-6) nous constatons que la dépendance de la phase du signal PA sur la fréquence de modulation change d'allure d'un coefficient d'absorption à un autre.

II.7.2 Influence du coefficient d'absorption sur la réponse PA

Les Figures (II.7) et (II.8) montrent respectivement l'influence du coefficient d'absorption sur l'amplitude et la phase du signal PA pour différentes valeurs de la fréquence de modulation (f) et pour les deux types de semiconducteur (CuInSe_2 et Si).

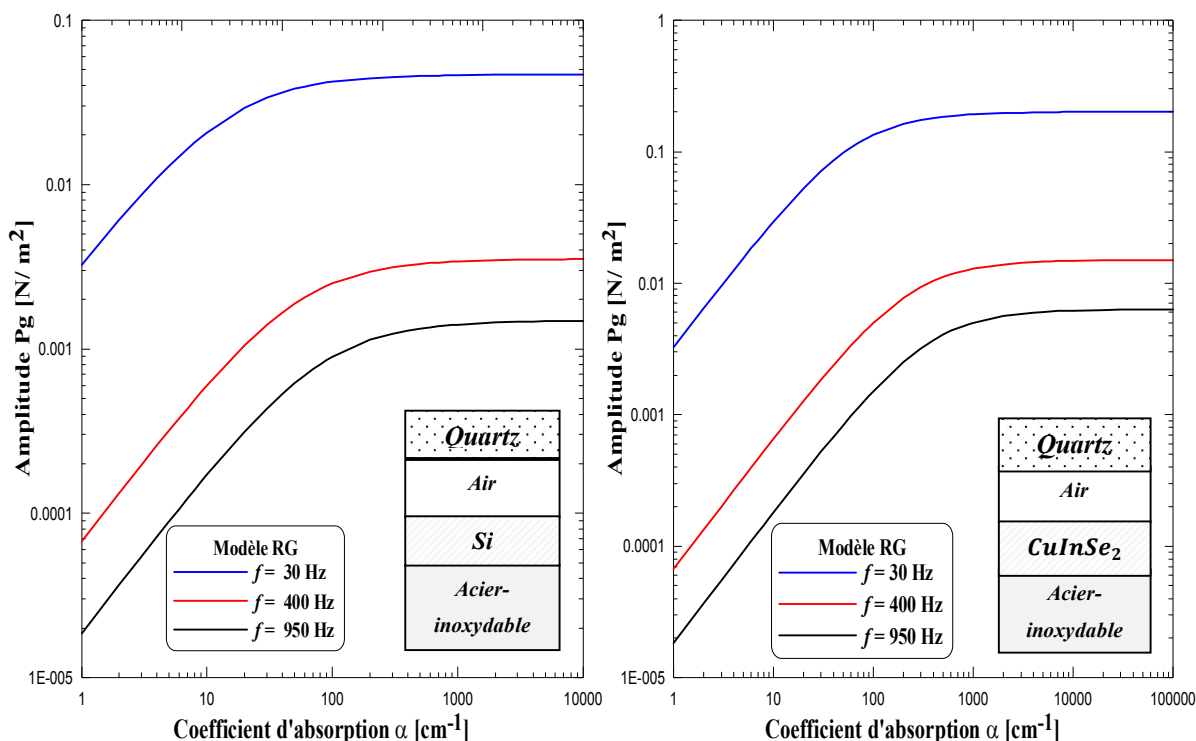


Figure II-7 : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction du coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation obtenue des échantillons : CuInSe_2 et Si .

On remarque que pour les deux types de semiconducteur les courbes de l'amplitude du signal PA comprennent deux régions distinctes : la première où P_g varie linéairement avec

α , la deuxième où le signal P_g est saturé. En ce qui concerne la phase, la région de linéarité est moins importante que celle observée à partir des courbes de l'amplitude, Figure (II.7). Le choix de la fréquence de modulation permet une certaine flexibilité dans la réalisation de linéarité pour un échantillon donné [36,45].

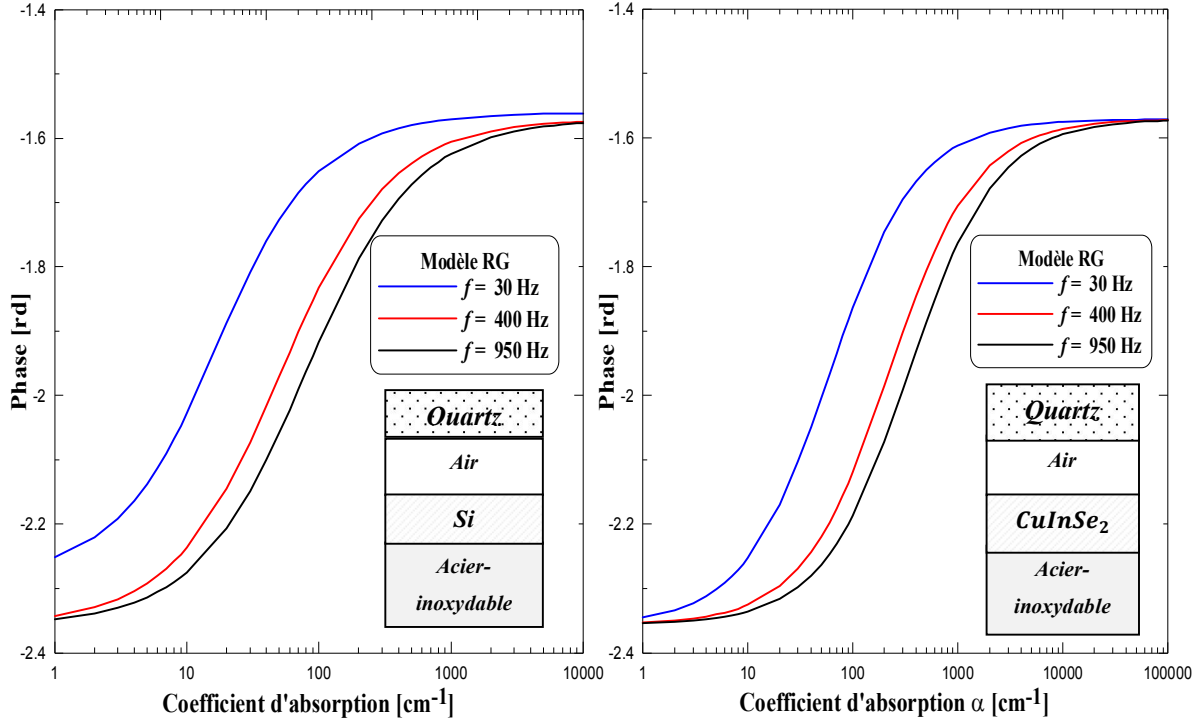


Figure II-8 : Variation de la phase du signal PA en fonction du coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation obtenue des échantillons CuInSe_2 et Si.

II.8 Modèle de Sablikov et Sandomirskii : Modèle SS

Dans la théorie conventionnelle de l'effet PA dans les solides [32], le fait le plus évident a été ignoré qui dit que les excitations d'électrons ayant une durée de vie finie sont générées dans le processus d'absorption de la lumière. L'effet PA contient des informations sur les processus de transport, en l'appliquant sur les semiconducteurs, il est possible d'utiliser l'effet PA pour déterminer la longueur de diffusion des porteurs (L), la vitesse effective de recombinaison de surface (s), la durée de vie des porteurs minoritaires (τ) [34]. L'influence de ces paramètres de transport sur le signal PA a été étudiée au début par Bandeira et ses coéquipiers [48] et Miranda [49]. Cependant, le complément apporté par Sablikov et Sandomirskii [34] est considéré le plus proche à décrire l'effet PA dans les semiconducteurs.

II.8.1 Calcul de la réponse photacoustique

On considère un échantillon semiconducteur bipolaire de forte conductivité. La concentration des porteurs (ΔP_s) à l'état de déséquilibre est décrite par l'équation suivante [34] :

$$\frac{\partial \Delta P_s}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \Delta P_s}{\partial x^2} = -\frac{\Delta P_s}{\tau} + \alpha \frac{I_0}{E_0} e^{\alpha x} \quad (\text{II-19})$$

D : coefficient de diffusion des porteurs [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$].

τ : la durée de vie des porteurs [sec].

E_0 : énergie des photons incidents [eV].

La fonction de la source de chaleur est déterminée non seulement par l'intensité de la lumière, mais également par les caractéristiques du transport. La température à la surface de l'échantillon ΔT selon Sablikov et Sandomirskii [34] est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{\kappa_s \sigma_s} \left[W_s + \frac{W_1}{\alpha + \sigma_s} \exp(-\alpha d_0) + \frac{W_2}{\beta + \sigma_s} \right] \quad (\text{II-20})$$

où :

$$W_s = I_0 \left[1 - \exp(-\alpha d_0) - \frac{E_g}{E_0} \frac{\beta}{\beta + sD^{-1}} + \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha(\beta + sD^{-1}) + \beta^2}{(\alpha + \beta)(\beta + sD^{-1})} \exp(-\alpha d_0) \right] \quad (\text{II-21})$$

$$W_1 = \alpha I_0 \left[1 - \frac{E_g}{E_0} \left(1 + \frac{1}{L^2(\alpha^2 - \beta^2)} \right) \right] \quad (\text{II-22})$$

$$W_2 = I_0 \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha^2 - \beta^2 + (\beta^2 + \alpha sD^{-1}) \exp(-\alpha d_0)}{L^2(\alpha^2 - \beta^2)(\beta + sD^{-1})} \quad (\text{II-23})$$

$$\beta = \frac{(1 + j\omega\tau)^{1/2}}{L} \quad (\text{II-24})$$

E_g : énergie de gap du semiconducteur [eV].

$L = \sqrt{D\tau}$: longueur de diffusion des porteurs [cm].

s : vitesse de recombinaison de surface [cm/sec].

d_0 : épaisseur d'une couche d'échantillon [μm].

Le microphone détecte la pression variable, Q , dans le gaz qui est en fonction de la température variable $\Delta T(\omega)$ sur la surface de l'échantillon selon la relation suivante [32] :

$$Q = \frac{\gamma P_0}{L_g T_0} \left(\frac{\alpha g}{\omega} \right)^{1/2} \Delta T(\omega) e^{-j\frac{\pi}{4}} \quad (\text{II-25})$$

II.8.2 Etude de l'influence de la durée de vie des porteurs sur la réponse PA

Les Figures (II.9) et (II.10) montrent, respectivement, l'influence de la durée de vie des porteurs (τ) sur l'amplitude et la phase du signal PA pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α . En ce qui concerne les paramètres de l'échantillon on suppose ceux du silicium. La configuration de la cellule est indiquée sur chaque figure.

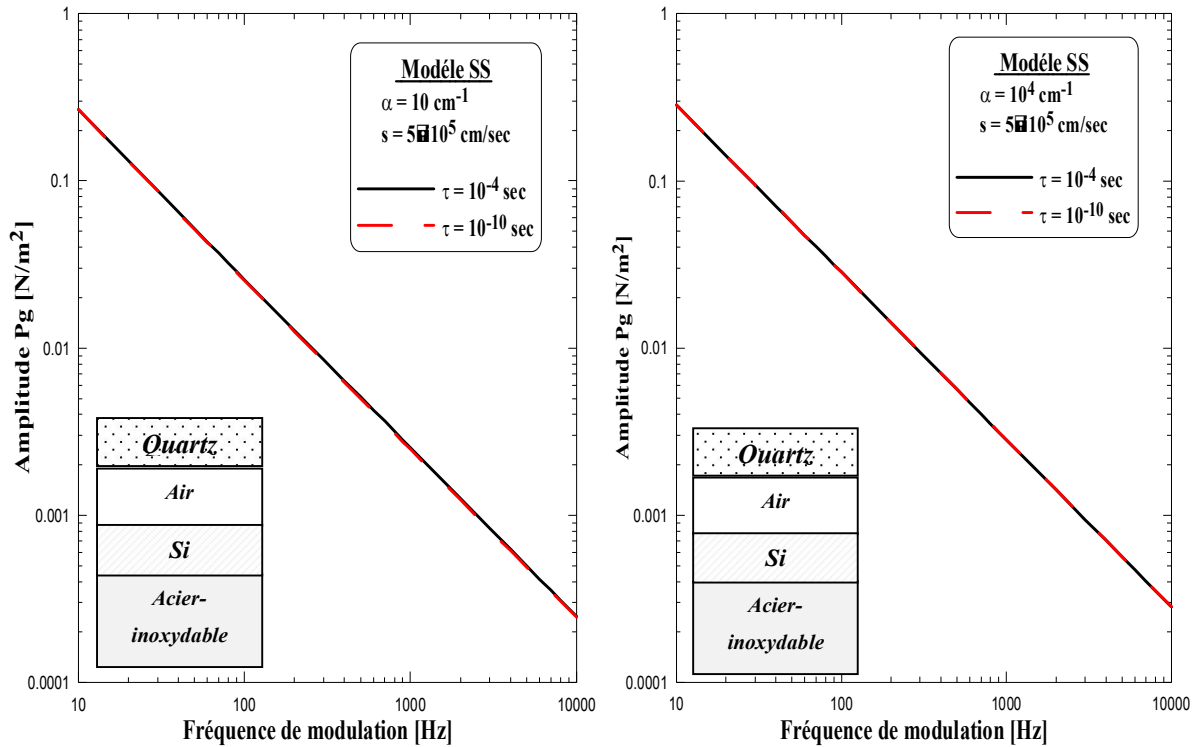


Figure II-9 : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de la durée de vie (τ) et du coefficient d'absorption (α) selon le modèle (SS) d'un échantillon de silicium.

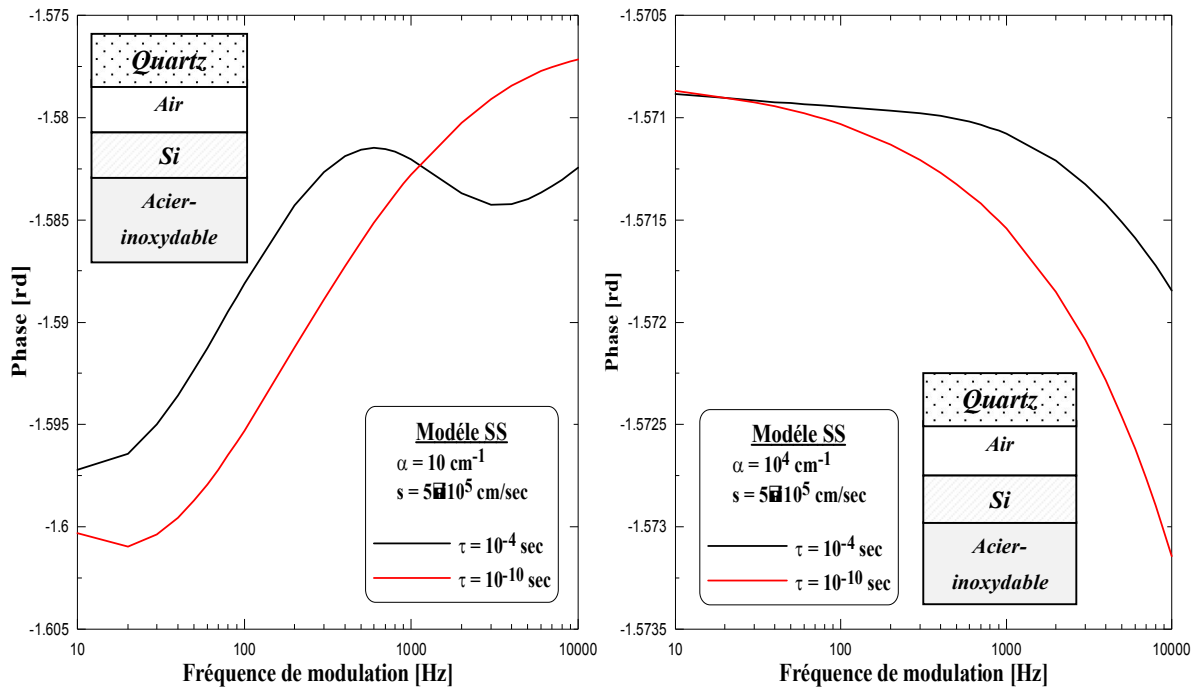


Figure II-10 : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de la durée de vie (τ) et du coefficient d'absorption (α) selon le modèle (SS) d'un échantillon de silicium.

Figure (II.9) ne montre aucune influence de la durée de vie (τ) des porteurs sur l'amplitude du signal PA pour les deux coefficients d'absorption (faible et élevé). Figure (II.10) montre clairement la sensibilité de la phase du signal PA à la durée de vie des porteurs (τ).

II.8.3 Etude de l'influence de la vitesse de recombinaison de surface sur la réponse PA

L'effet de l'influence de la vitesse de recombinaison de surface (s) pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α sur l'amplitude et la phase du signal PA est illustré, respectivement, dans les Figures (II.11) et (II.12) pour un échantillon du silicium.

Dans la Figure (II-11) nous constatons que l'amplitude du signal PA est augmentée avec l'augmentation de la vitesse de recombinaison de surface (s) pour les deux coefficients d'absorption, faible et élevé. L'influence de la vitesse de recombinaison de surface sur l'amplitude du signal PA augmente avec la fréquence de modulation. Figure (II.12) montre que la phase de signal PA est augmentée en augmentant la vitesse de recombinaison de surface (s).

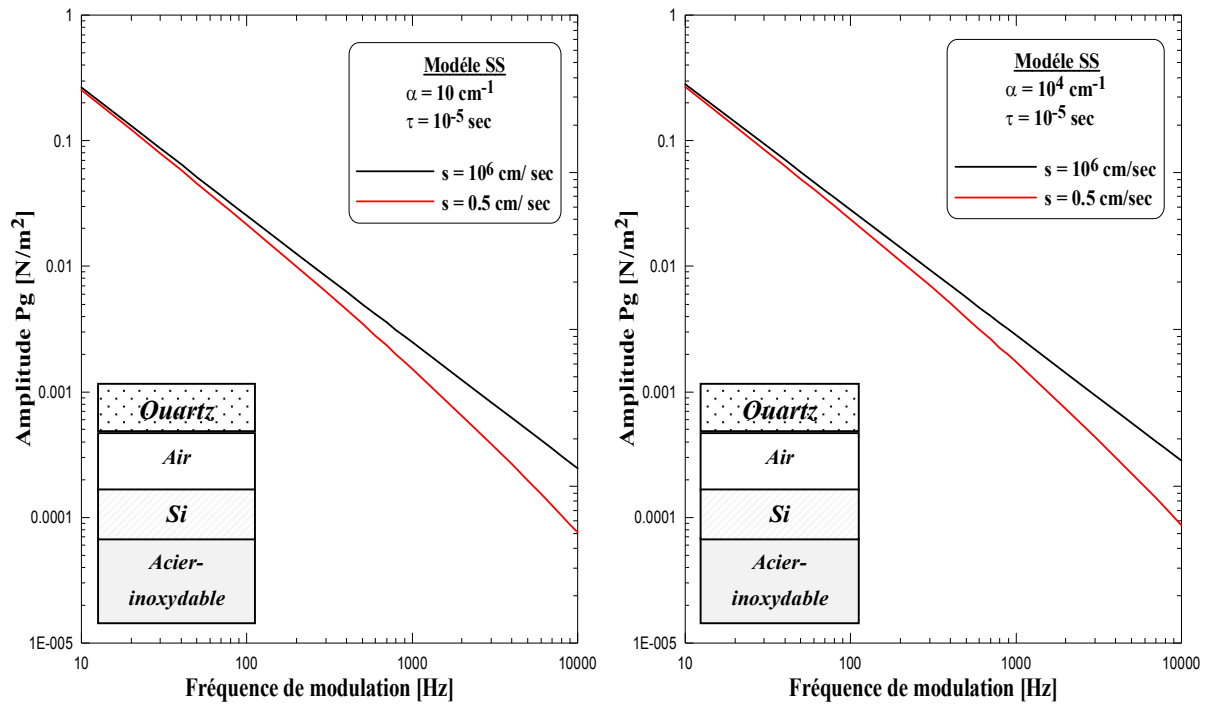


Figure II-11 : Variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de la vitesse de recombinaison de surface (s) et du coefficient d'absorption (α) selon le modèle (SS) d'un échantillon de silicium.

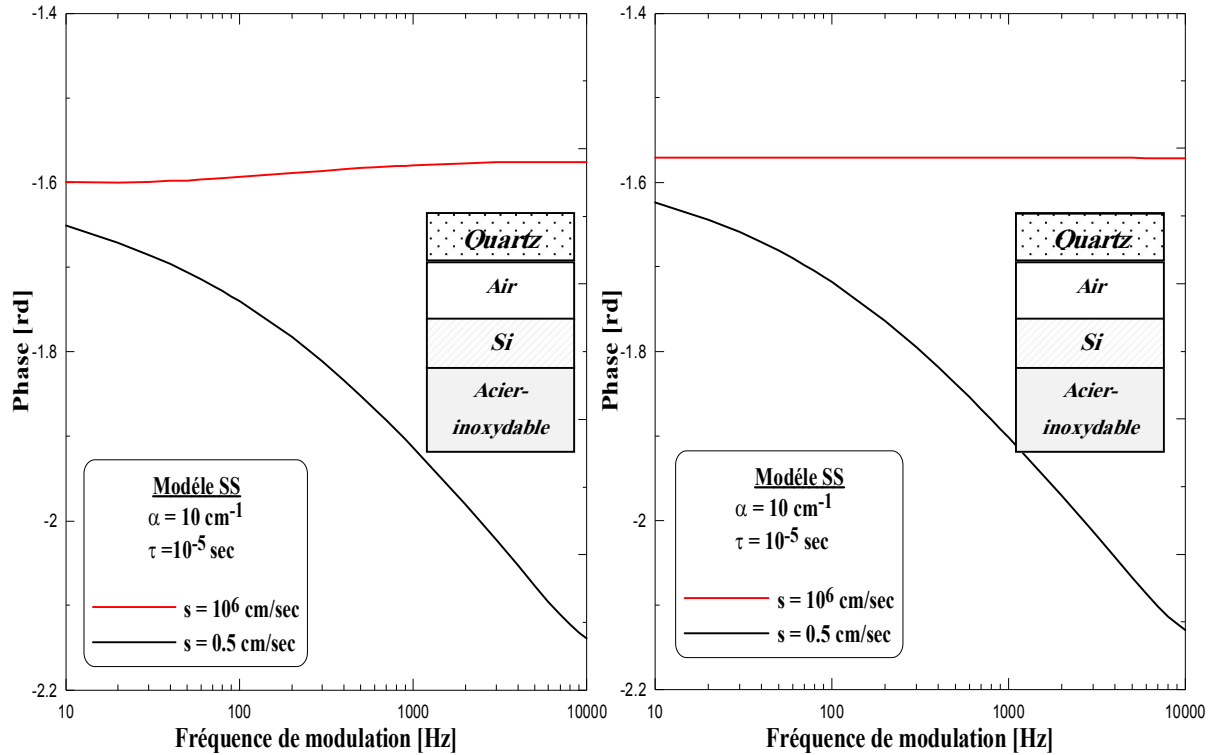


Figure II-12 : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de la vitesse de recombinaison de surface (s) et du coefficient d'absorption (α) selon le modèle (SS) d'un échantillon de silicium.

II.8.4 Comparaison entre les modèles RG et SS

Afin d'analyser les effets des paramètres de transport selon Sablikov et Sandomirskii par rapport au modèle RG, nous avons simulé les deux réponses pour en faire une comparaison. On a comparé tout d'abord les résultats de la variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption ($\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$) que l'on montre dans la Figure (II.13) et puis par rapport à la phase du signal PA que l'on montre dans la Figure (II.14). Dans cette étude, les courbes ont été obtenues en supposant une configuration d'une cellule fabriquée en acier inoxydable et que le gaz utilisé soit de l'air. En ce qui concerne les paramètres de l'échantillon on a supposé ceux du silicium (Si).

On remarque que pour des faibles coefficients d'absorption, voir Figure (II.13), la différence en amplitude du signal PA entre les deux modèles devient importante en augmentant la fréquence de modulation. Par contre, pour des coefficients d'absorption élevés, les deux modèles ont la même tendance.

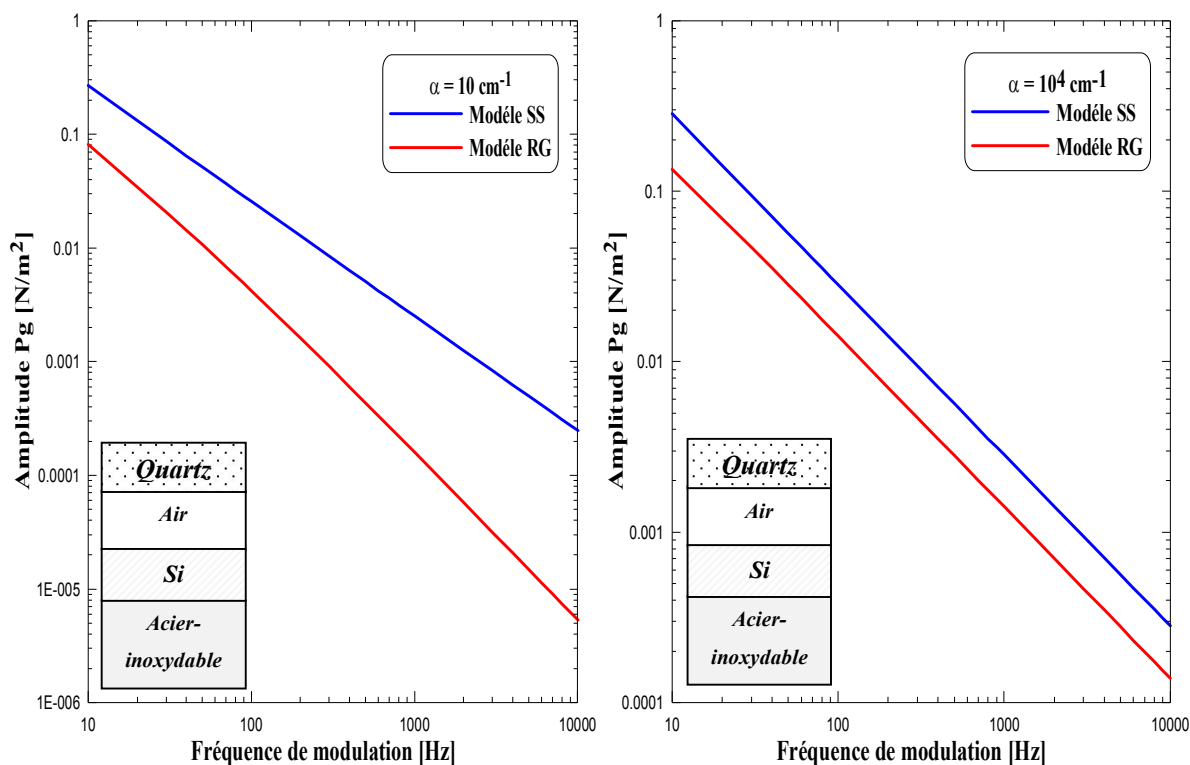


Figure II-13 : Amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon les deux modèles (RG) et (SS) pour des coefficients d'absorption faible et élevé.

Les courbes de variation de la phase du signal PA, voir Figure (II.14), montrent clairement l'influence des paramètres de transport sur la réponse PA.

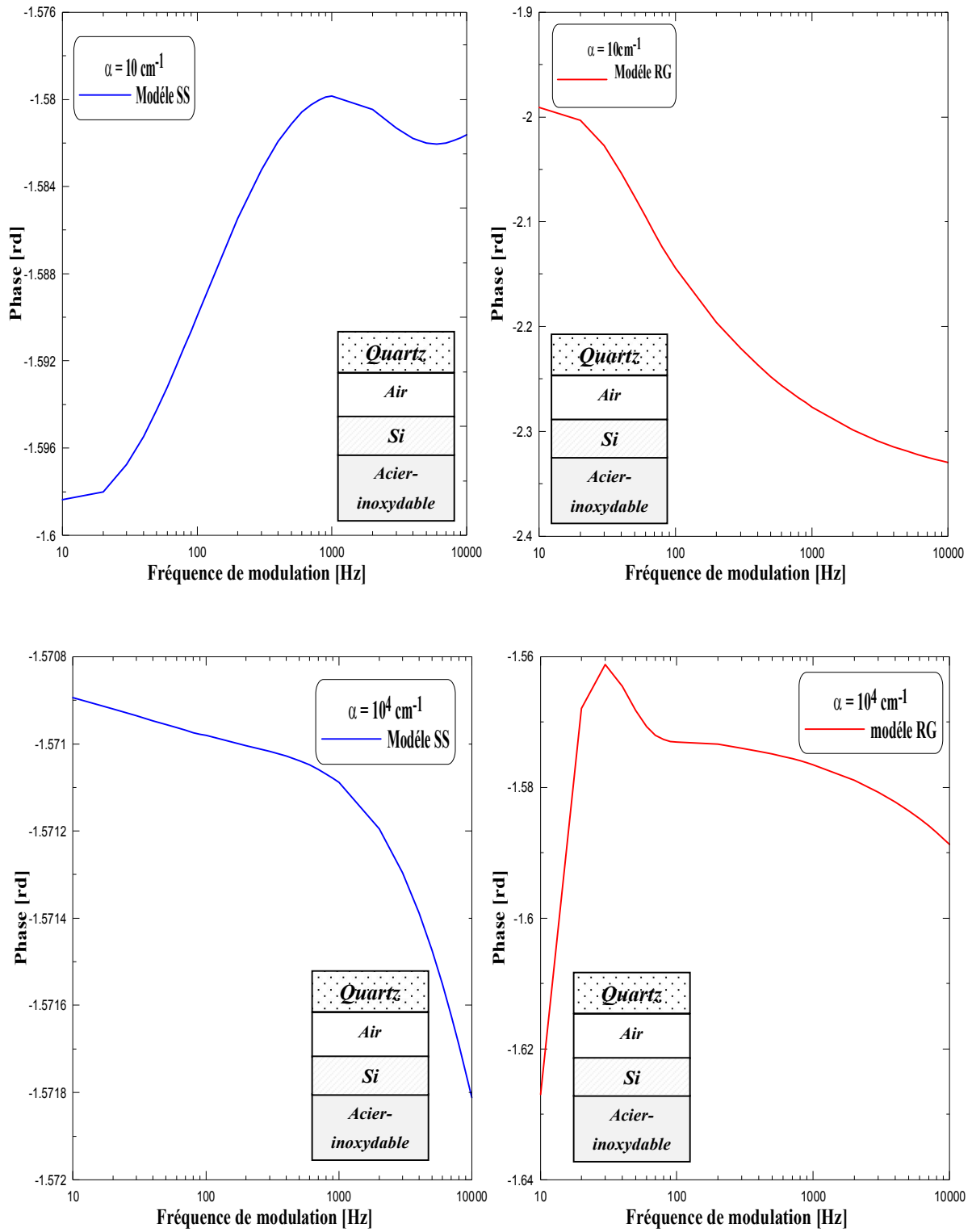


Figure II-14 : Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation selon les deux modèles (RG) et (SS) pour des coefficients d'absorption faible et élevé.

II.9 Conclusion

La spectroscopie de photoacoustique (PAS) est une technique puissante dans l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs fournissant des informations directes sur les processus d'absorption non-radiatifs qui sont associés aux mécanismes de pertes d'énergie dans les dispositifs électroniques.

Dans ce chapitre on a effectué une étude comparative entre deux modèles théoriques décrivant l'effet photoacoustique dans les solides et les semiconducteurs. Les résultats obtenus montrent l'influence de la fréquence de modulation, les paramètres optiques et thermiques de l'échantillon sur la réponse photoacoustique.

On a constaté que pour l'amplitude du signal PA, les deux modèles (RG et SS) donnent la même tendance. Par conséquent, le modèle de base de Rosencwaig et Gersho (RG) est suffisant pour interpréter les données pratiques de l'amplitude que l'on peut obtenir en utilisant la spectroscopie de photoacoustique. Par contre, en ce qui concerne la phase du signal PA, il faut utiliser celui de Sablikov et de Sandomirskii (SS), parce que la phase est trouvée d'être beaucoup plus sensible aux paramètres de transport de l'échantillon. Le modèle RG est utilisé dans l'étude des échantillons semiconducteurs massifs.

Chapitre III : Effets des Réflexions sur le signal photoacoustique

III.1 Introduction

La théorie de Rosencwaig et Gersho (modèle RG) a été essentiellement développée pour un échantillon très épais, et ne prend pas en considération les multiples réflexions de la lumière aux interfaces échantillon-gaz et échantillon-matériau de fond. Dans ce chapitre on va présenter une étude d'un modèle qui tient compte de ces réflexions en se basant sur le modèle RG de base.

III.2 Problématique

Le modèle est basé sur la cellule unidimensionnelle (comme auparavant), mais cette fois-ci on tient compte des multiples réflexions de la lumière aux interfaces $x = 0$ et $x = -L_s$ comme il est montré dans la Figure (III-1).

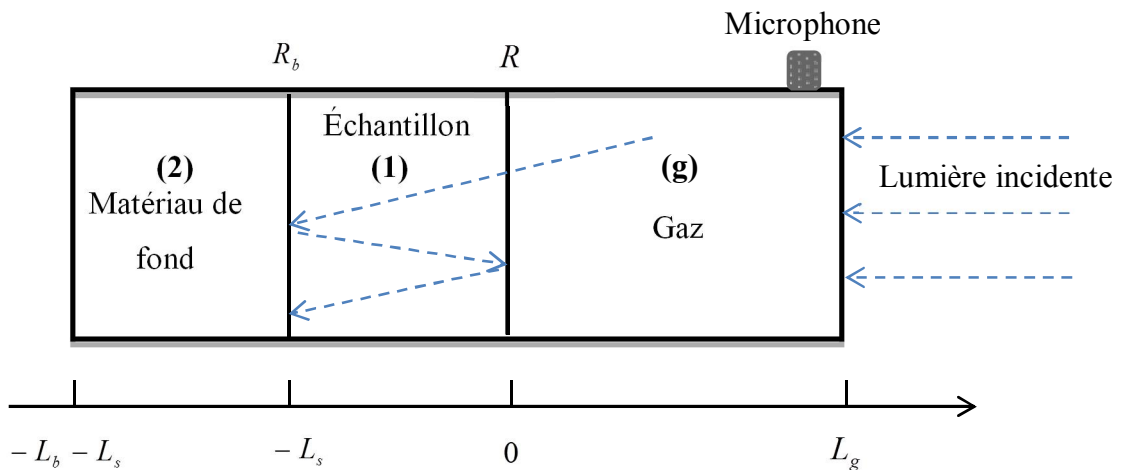


Figure III-1 : La cellule PA montrant l'effet des multiples réflexions.

III.3 Dérivation de la densité de chaleur

On considère les multiples réflexions dans l'échantillon comme il est montré dans la Figure (III-1). On assume une lumière monochromatique avec une longueur d'ondes λ

incidente perpendiculairement sur l'échantillon avec une intensité I_0 et d'amplitude ξ_0 du vecteur électrique, c'est à dire que $I_0 = |\xi_0|^2$.

On définit, en plus, les paramètres suivants :

t_{ij} : Coefficient de transmission complexe lorsque la lumière traverse le matériau i au matériau j ;

r_{ij} : Coefficient de réflexion complexe; R_{ij} : réflectivité où $R_{ij} = (r_{ij})^2$;

T_{ij} : Transmissivité où $T_{ij} = (t_{ij})^2 = 1 - R_{ij}$;

α : est le coefficient d'absorption optique de l'échantillon. i peut prendre l'indice g pour le gaz, 1 pour l'échantillon et 2 pour le matériau de fond.

En prenant la différence de phase, les amplitudes du chaque vecteur électrique à tout point x dans un échantillon absorbant de lumière sont données par [50]:

$$\begin{aligned}\xi_1 &= t_{g1}\xi_0 \exp\left(\frac{1}{2}\alpha x\right), \\ \xi_2 &= t_{g1}r_{12}r_{1g}\xi_0 \exp\left(\frac{1}{2}\alpha(x-2L_s)\right), \\ \xi_3 &= t_{g1}r_{12}^2r_{1g}^2\xi_0 \exp\left(\frac{1}{2}\alpha(x-4L_s)\right), \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \text{et}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\xi'_1 &= t_{g1}r_{12}\xi_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha(x-2L_s)\right), \\ \xi'_2 &= t_{g1}r_{12}^2r_{1g}\xi_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha(x-4L_s)\right), \\ \xi'_3 &= t_{g1}r_{12}^3r_{1g}^2\xi_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha(x-6L_s)\right),\end{aligned}$$

L'amplitude du vecteur électrique est alors donnée comme suit [42,51]:

$$\xi = \sum_{i=0}^{\infty} \xi_i + \sum_{i=0}^{\infty} \xi'_i = \frac{t_{g1}\xi_0 \left[\exp\left(\frac{1}{2}\alpha x\right) + r_{12} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha(x+2L_s)\right) \right]}{1 - r_{12}r_{1g} \exp[-\alpha L_s]} \quad (\text{III-1})$$

Donc l'intensité de la lumière $I(x) = \xi\xi^*$ à tout point x dans l'échantillon est :

$$I(x) = \frac{(1-R)I_0 [\exp(\alpha x) + R_b \exp(-\alpha(x+2L_s))]}{1 - R_b R \exp(-2\alpha L_s)} \quad (\text{III-2})$$

où $R = (r_{1g})^2$ est la réflectivité à l'interface échantillon-gaz, $R_b = (r_{12})^2$ est la réflectivité à l'interface échantillon-matériau de fond, et la transmissivité $T_{g1} = (1-R)$. En assumant que la densité de chaleur produite au point x soit en proportion à l'influence de l'absorption de la lumière à ce point dans le solide, on obtient :

$$\eta \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\kappa_s} \frac{(1-R)I_0 [\exp(\alpha x) + R_b \exp(-\alpha(x+2L_s))]}{[1 - R R_b \exp(-2\alpha L_s)]} \quad (\text{III-3})$$

où η est l'efficacité à laquelle la lumière absorbée est convertie en chaleur à la longueur d'onde λ par les processus de dé-excitation non-radiatifs (pour la plupart des solides $\eta=1$).

III.4 Équations du flux de chaleur

En suivant la même méthode analytique que celle de la théorie de Rosencwaig et Gersho (modèle RG), on peut dériver l'expression du signal photoacoustique. On commence par les équations de diffusion thermique qui sont données par [51]:

$$\frac{\partial^2 \phi_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \phi_b(x,t)}{\partial t} = 0, \quad \text{pour } -L_b - L_s \leq x \leq -L_s \quad (\text{III-4})$$

$$\frac{\partial^2 \phi_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \phi_s(x,t)}{\partial t} + A I_1(x) [1 + \exp(j\omega t)] = 0 \quad \text{pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (\text{III-5})$$

$$\frac{\partial^2 \phi_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \phi_g(x,t)}{\partial t} = 0, \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L_g \quad (\text{III-6})$$

où $I_1(x)$ est donné par:

$$I_1(x) = \exp(\alpha x) + A_1 \exp(-\alpha x) \quad (\text{III-7})$$

où : $A_1 = R_b \exp(-2\alpha L_s)$

et

$$A = \eta \frac{(1-R)I_0\alpha}{2\kappa_s [1 - RR_b \exp(-2\alpha L_s)]}$$

s , g et b représente, respectivement, l'échantillon, le gaz et le matériau de fond.

III.5 Distribution de température

Les solutions des équations (III-4), (III-5) et (III-6) sont de la forme suivante [51]:

$$\phi_b(x,t) = \frac{1}{L_b} (x + L_s + L_b) W_0 + W \exp(\sigma_b(x + L_s)) \exp(j\omega t), \quad \text{pour } -L_b - L_s \leq x \leq -L_s \quad (\text{III-8})$$

$$\begin{aligned} \phi_s(x,t) = & e_1 + e_2 x + d \exp(\alpha x) + d_1 \exp(-\alpha x), \quad \text{pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (\text{III-9}) \\ & + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\alpha x) + E_1 \exp(-\alpha x)] \exp(j\omega t) \end{aligned}$$

$$\phi_g(x,t) = \left(1 - \frac{x}{L_g}\right) \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x) \exp(j\omega t), \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L_g \quad (\text{III-10})$$

où W , U , V , E , E_1 , et θ sont des valeurs constantes complexes. W_0 , e_1 , e_2 , d , d_1 , et θ_0 sont des valeurs réelles constantes. De même que dans le modèle (RG), on remplace l'expression de ϕ_s dans l'équation (III-5), on obtient par équivalence :

$$d = -A / \alpha^2 \quad (\text{III-11.a})$$

$$d_1 = -AA_1 / \alpha^2 \quad (\text{III-11.b})$$

$$E = A / (\alpha^2 - \sigma_s^2) \quad (\text{III-11.c})$$

$$E_1 = -AA_1 / (\alpha^2 - \sigma_s^2) \quad (\text{III-11.d})$$

A partir des conditions de continuité de la température et du flux de chaleur aux interfaces de l'échantillon, on peut déduire les conditions aux limites suivantes :

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t) \quad (\text{III-12.a})$$

$$\phi_b(L_s, t) = \phi_s(-L_s, t) \quad (\text{III-12.b})$$

$$\kappa_g \frac{\partial \phi_g(0, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \phi_s(0, t)}{\partial x}, \quad (\text{III-12.c})$$

$$\kappa_b \frac{\partial \phi_b(-L_s, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \phi_s(-L_s, t)}{\partial x} \quad (\text{III-12.d})$$

En assumant encore que:

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \\ g &= \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \\ \sigma_s &= (1+j)a_s \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-13})$$

L'expression de θ (la solution explicite à la limite solide-gaz ($x=0$)) en termes des paramètres optiques, thermiques, et géométriques du système est:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{A}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \frac{1}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left[(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} \right. \\ &\quad \left. + 2(b-r)e^{-\alpha L_s} - A_1 \left\{ (r+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} - 2(b+r)e^{\alpha L_s} \right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{III-14})$$

III.6 Production du signal PA

Comme dans le modèle de Rosencwaig et Gersho, au deuxième chapitre, l'expression de la variation de la pression est :

$$\partial P(t) = Q \exp \left[j \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (\text{III-15})$$

$$\text{où :} \quad Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (\text{III-16})$$

La variation physique de la pression $\Delta P(t)$, est donnée par la partie réelle de $\delta P(t)$:

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{III-17})$$

$$\text{où : } \Delta P(t) = P_g \cos\left(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{III-18})$$

Q peut être écrite sous la forme :

$$Q = Q_1 + jQ_2 = P_g \exp(-j\psi) \quad (\text{III-19})$$

avec Q_1 , Q_2 sont, respectivement, les parties réelle et imaginaire de Q . P_g et $-\psi$ sont respectivement l'amplitude et la phase de Q .

III.7 Discussion

Après avoir dérivé l'expression de la pression générée dans la cellule photoacoustique par un échantillon solide en tenant compte des multiples réflexions qui puissent avoir lieu aux interfaces gaz-échantillon et échantillon-matériau de fond, on discute ici l'extension ainsi apportée au modèle de base proposé par Rosencwaig et Gersho.

Afin de voir ce que cette extension apporte de nouveau par rapport au modèle RG, une comparaison entre les résultats obtenus dans le chapitre précédent et ceux du présent modèle est donnée. Pour les résultats qu'on va présenter ici, ceux-ci sont obtenus en utilisant des logiciels qu'on a développé en utilisant le langage BORLAND C++ (version 5.02). Ces courbes sont présentées en utilisant Grapher (version 7.0.1870) de Golden Software. En ce qui concerne l'échantillon, on a utilisé les paramètres du silicium (Si). Une épaisseur d'échantillon $L_s = 2mm$ est assumée ainsi qu'une longueur de la colonne de gaz $L_g = 3mm$ est supposée. La configuration de la cellule et les paramètres de simulation sont indiqués sur chaque figure.

La Figure (III-2) montre une comparaison entre le modèle RG de base (sans réflexions) et son extension (modèle RG avec les réflexions). L'amplitude du signal PA est simulée en fonction de la fréquence de modulation, f , pour trois valeurs de α . En tenant compte des multiples réflexions, on remarque une amélioration dans l'amplitude du signal PA.

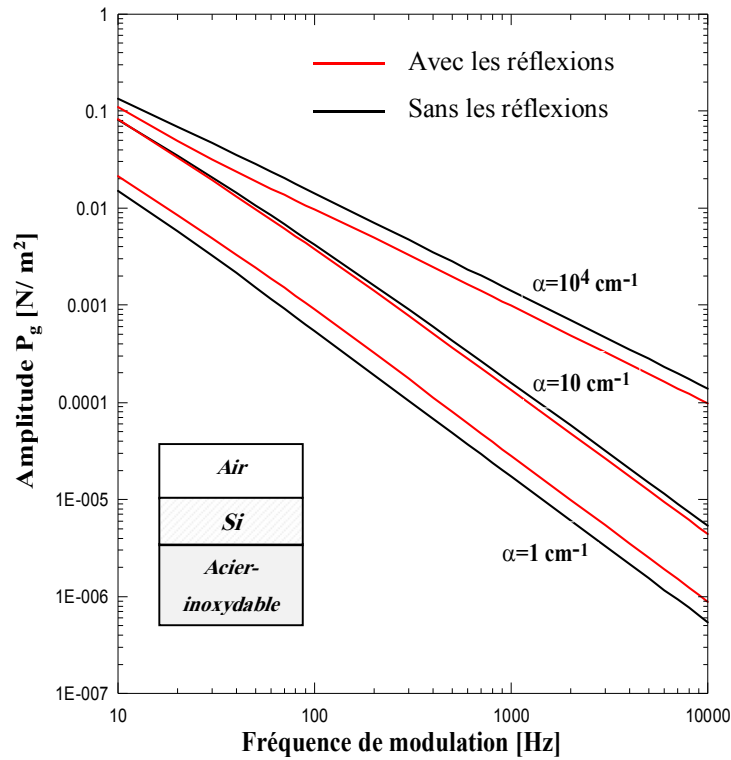


Figure III-2 : La dépendance de l'amplitude du signal PA sur la fréquence de modulation, de modèle RG sans et avec les réflexions, pour trois valeurs de α d'un échantillon de silicium.

Figure (III-3) illustre la dépendance de la phase du signal PA sur la fréquence de modulation, f , (avec et sans les réflexions) pour deux valeurs de α . Cette figure montre clairement que la phase du signal PA est sensible aux effets de réflexions. On constate aussi que l'influence des multiples réflexions sur la phase du signal PA peut être négligée pour les hautes valeurs de la fréquence de modulation. De même que dans le modèle RG, la dépendance de la phase du signal PA (avec les réflexions) sur la fréquence de modulation change d'allure d'un coefficient d'absorption envers un autre.

Figure (III-4) montre la variation de l'amplitude du signal PA par rapport au coefficient d'absorption, α , (pour les deux cas : sans les réflexions et avec les réflexions) pour trois valeurs de la fréquence de modulation. L'amélioration apportée dans l'amplitude par la considération des réflexions est plutôt claire dans la gamme de transparence de l'échantillon. On doit aussi noter qu'à des coefficients d'absorption très hauts, l'amplitude du signal PA ne se sature pas aussi rapidement que dans le cas du modèle de base RG. L'amplitude du signal PA avec les réflexions est plus grande que celle du RG pour les faibles coefficients d'absorption et le contraire dans le cas des coefficients d'absorption élevés.

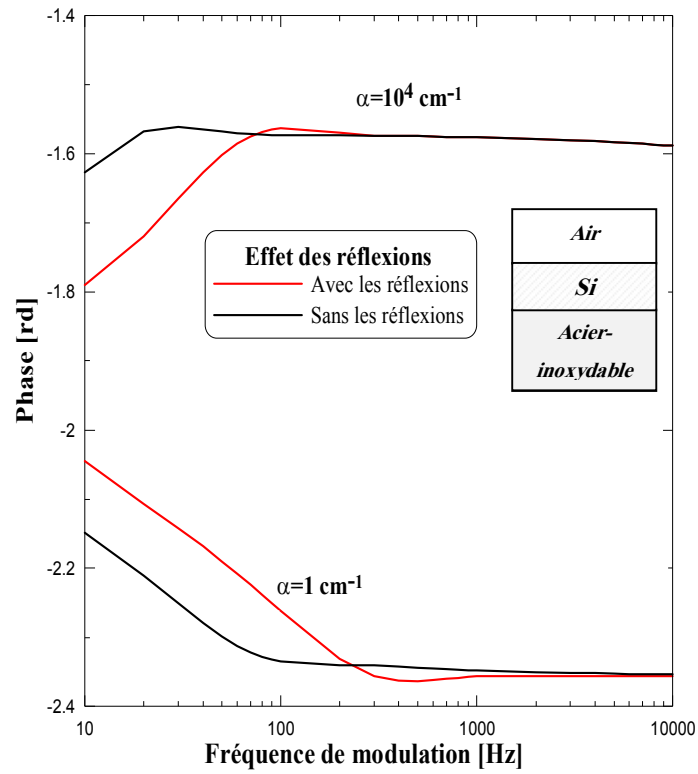


Figure III-3 : La dépendance de la phase du signal PA sur la fréquence de modulation, sans et avec les réflexions, pour deux valeurs de α d'un échantillon de silicium

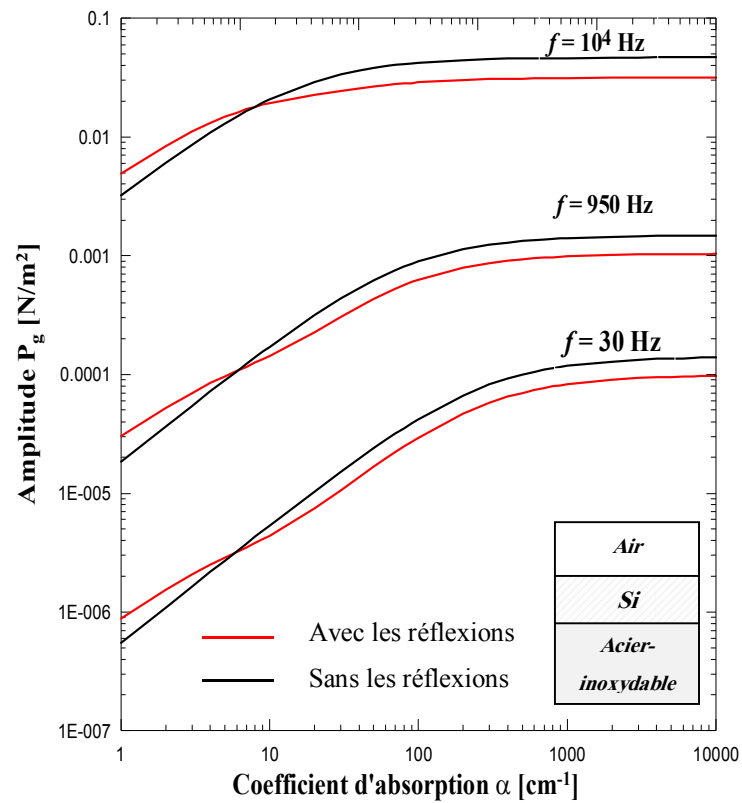


Figure III-4 : Le comportement de l'amplitude du signal PA par rapport à α , à différentes fréquences de modulation issu d'un échantillon de silicium.

Figure (III-5) montre la variation de la phase du signal PA par rapport au coefficient d'absorption, α , pour les deux cas : sans les réflexions (en noir) et avec les réflexions (en rouge) pour trois valeurs de la fréquence de modulation. L'influence de multiples réflexions sur la phase du signal PA est plutôt claire pour les faibles fréquences de modulation.

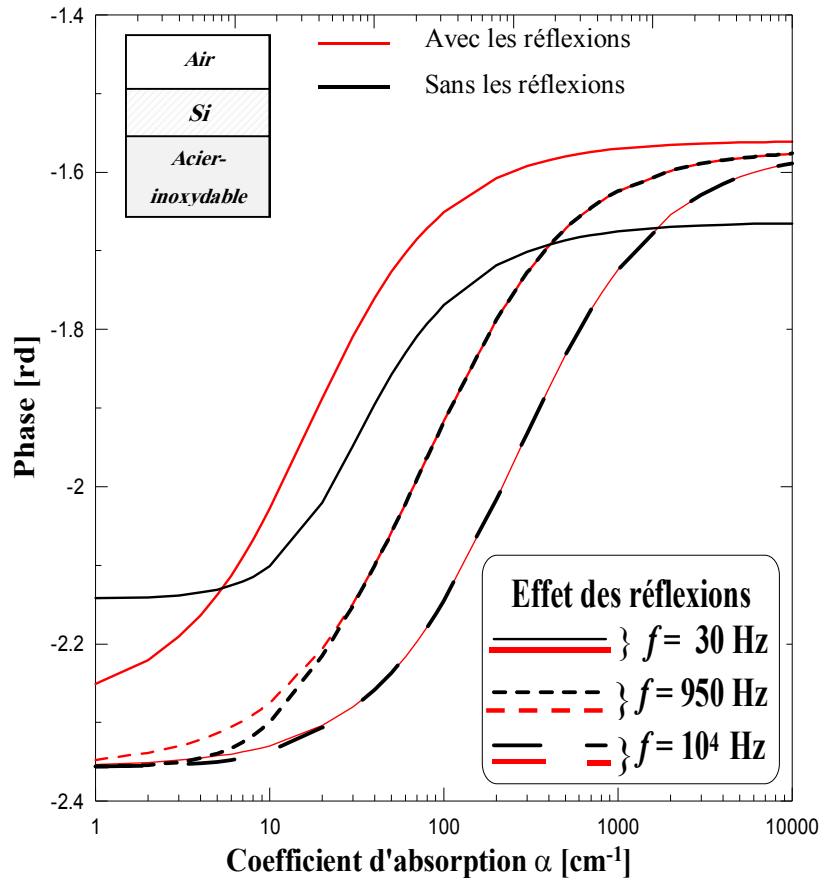


Figure III-5 : La dépendance de la phase du signal PA sur le coefficient d'absorption, α , sans et avec les réflexions, pour trois valeurs de la fréquence de modulation d'un échantillon silicium.

Figure (III-6) illustre la dépendance de l'amplitude du signal PA sur le coefficient d'absorption optique, α , où la cellule est fabriquée de différents matériaux de fond. Il est à noter que les signaux résultants des matériaux de fond d'aluminium et d'acier se coïncident presque exactement. La différence d'amplitudes entre une cellule qui utilise un matériau de fond très réfléchissant (l'acier inoxydable ou l'aluminium) et une cellule qui utilise un matériau de fond transparent (plexiglass) est importante pour des faibles valeurs de α . La différence d'amplitudes augmente avec la diminution de la fréquence de modulation. L'utilisation de l'acier inoxydable ou l'aluminium améliore la réponse PA du système.

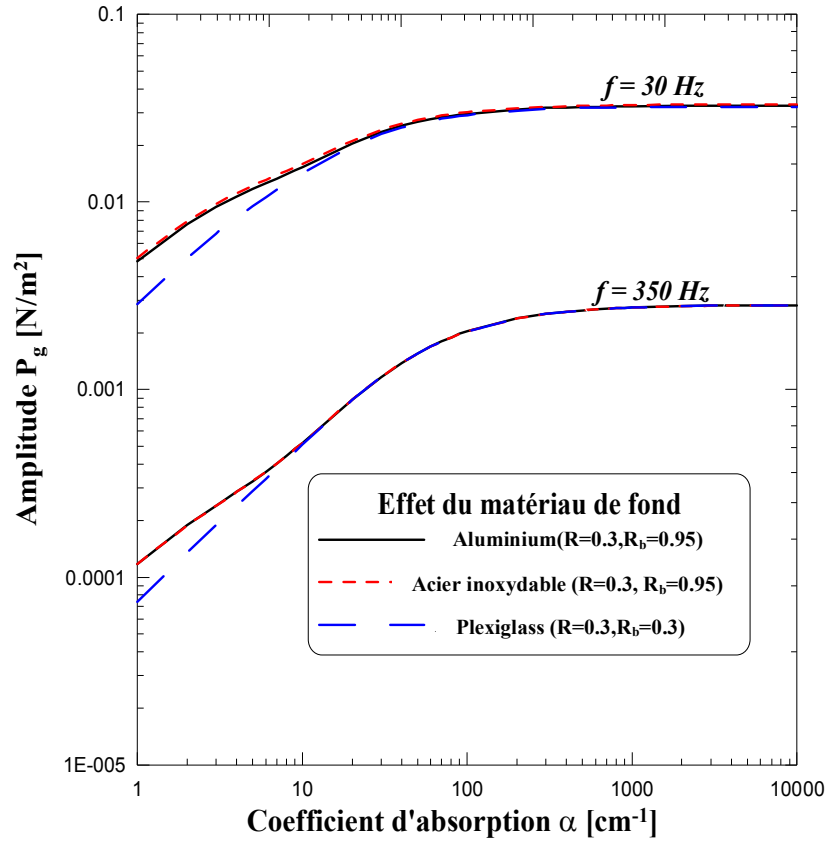


Figure III-6 : La dépendance de l'amplitude du signal PA sur le coefficient d'absorption, α , pour différents matériaux de fond d'un échantillon de silicium à la fréquence de modulation $f = 30\text{Hz}$ et 350 Hz .

III.8 Détermination du signal normalisé d'amplitude

III.8.1 Analyse de l'amplitude du signal PA

L'équation (III-14) peut être simplifiée afin qu'on puisse déterminer le signal normalisé, q , et le coefficient d'absorption optique. Afin de donner une forme simple à cette équation (III-14), on introduit les fonctions suivantes $f(\alpha)$, $g(\alpha)$, et $h(\alpha)$ qui sont données par :

$$f(\alpha) = (r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s} \quad (\text{III-20.a})$$

$$g(\alpha) = \left[(r+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} - 2(b+r)e^{\alpha L_s} \right] e^{-2\alpha L_s} \quad (\text{III-20.b})$$

$$h(\alpha) = (b+1)(g+1)e^{\sigma_s L_s} - (b-1)(g-1)e^{-\sigma_s L_s} \quad (\text{III-20.c})$$

Sans perdre de généralités, deux suppositions additionnelles peuvent être faites afin de simplifier les relations (III-20.a), (III-20.b) et (III-20.c). Premièrement, lorsque le gaz est l'air à la pression et à la température ambiantes, il est souvent trouvé que $g \ll 1$. Ensuite, le matériau de fond peut être toujours choisi à remplir la condition $b \approx 1$. Donc, au lieu de la relation (III-14), on aura :

$$\theta = A \left\{ \frac{1}{\alpha^2 - \sigma_s^2} [F(\alpha) - R_b G(\alpha)] \right\} \quad (\text{III-21})$$

où $F(\alpha)$ et $G(\alpha)$ sont donnés par les relations suivantes:

$$F(\alpha) = (r-1) \left(1 - e^{-\alpha L_s} e^{-\sigma_s L_s} \right)$$

et

$$G(\alpha) = (r+1) \left(1 - e^{\alpha L_s} e^{-\sigma_s L_s} \right) e^{-2\alpha L_s}$$

où :

$$r = \left(\frac{1-j}{2} \right) \alpha \mu_s$$

$$\sigma_s = \frac{1+j}{\mu_s}$$

μ_s est la longueur de diffusion thermique qui est donnée en termes de κ_s , C_s , et ρ_s , qui sont, respectivement, la conductivité thermique, la capacité de chaleur spécifique et la densité de l'échantillon. On rappelle que celle-ci est donnée par la relation :

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\kappa_s}{\omega \rho_s C_s}}$$

où ω est la fréquence angulaire de modulation.

Maintenant, en posant $x = \alpha \mu_s$ et $y = L_s / \mu_s$ la relation (III-21) devient:

$$\theta = \frac{A \mu_s^2}{2} \left\{ \frac{F_1(\alpha) + j F_2(\alpha)}{(x^2 + 2x + 2)} - R_b e^{-xy} \frac{G_1(\alpha) + j G_2(\alpha)}{(x^2 - 2x + 2)} \right\} \quad (\text{III-22})$$

où :

$$F_1(\alpha) = x(1 - \cos(y)e^{-y(x+1)}) + (x+2)\sin(y)e^{-y(x+1)} \quad (\text{III-23})$$

$$F_2(\alpha) = x\sin(y)e^{-y(1+x)} - (x+2)(1 - \cos(y)e^{-y(x+1)}) \quad (\text{III-24})$$

$$G_1(\alpha) = x(e^{-xy} - \cos(y)e^{-y}) + (x-2)\sin(y)e^{-y} \quad (\text{III-25})$$

$$G_2(\alpha) = x\sin(y)e^{-y} - (x-2)(e^{-xy} - \cos(y)e^{-y}) \quad (\text{III-26})$$

Finalement, on calcule l'amplitude $Q = (QQ^*)^{1/2}$ du signal photoacoustique, et puis on le normalise à l'amplitude $|Q_0|$ qui correspond à la saturation de la réponse photoacoustique aux coefficients d'absorption élevés ($\alpha \gg 1/\mu_s$). L'amplitude normalisée résultante, $q = |Q|/|Q_0|$, du signal photoacoustique est donnée par :

$$q = q_0 \frac{\sqrt{a}}{C} \sqrt{1 + 2AR_b + BR_b^2} \quad (\text{III-27})$$

avec :

$$q_0 = \frac{x}{\sqrt{x^2 + 2x + 2}} \quad (\text{III-28})$$

$$a = 1 + e^{-2y(x+1)} - 2\cos(y)e^{-y(x+1)} \quad (\text{III-29})$$

$$C = 1 - RR_b e^{-2xy} \quad (\text{III-30})$$

$$B = \frac{(x^2 + 2x + 2)}{a(x^2 - 2x + 2)} e^{-2xy} \{e^{-2y} + e^{-2xy} - 2e^{-y(x+1)} \cos(y)\} \quad (\text{III-31})$$

$$A = \frac{e^{-y(x+1)}}{a(x^2 - 2x + 2)} \{(x^2 - 2)(1 + e^{-2xy})\cos(y) + 2x(1 - e^{-2xy})\sin(y) - 2(x^2 - 2)e^{-xy} \cosh(y)\} \quad (\text{III-32})$$

L'équation (III-27) est indépendante des paramètres du système photoacoustique.

III.8.2 Cas spéciaux

Il existe plusieurs cas spéciaux qui peuvent être d'intérêt pratique. En mesurant des spectres photoacoustiques des semiconducteurs à des énergies de photons proche et au-dessus du bord fondamental, le coefficient d'absorption est fréquemment assez grand pour remplir la condition $\alpha L_s = xy \gg 1$. Donc, il s'en suit des relations (III-29) à (III-32) qu'une bonne approximation nous amène à :

$$C=1, A=B=0 \text{ et } a=0$$

Le signal normalisé devient :

$$q = q_0 = \frac{x}{\sqrt{x^2 + 2x + 2}} \quad (\text{III-33})$$

Cette relation est identique avec celle obtenue dans la théorie de Rosencwaig et Gersho avec la réflectivité à l'interface entre l'échantillon et le matériau de fond mise à zéro, $R_b = 0$. Cette approximation a été employée avec succès pour mesurer les coefficients d'absorption dans la gamme d'énergie des photons proches et au-dessus du bord fondamental.

Pour les faibles coefficients d'absorption, qui font satisfaire non seulement la condition $\alpha L_s = xy \ll 1$ mais aussi $\alpha \mu_s = x \ll 1$, les relations (III-30) à (III-32) deviennent $C = 1 - RR_b$ et $A=B=1$. Le signal normalisé devient [42]:

$$q = \frac{1 + R_b}{1 - RR_b} q_0 (1 + e^{-2y} - 2e^{-y} \cos(y))^{1/2} \quad (\text{III-34})$$

Finalement, on considère un échantillon thermiquement épais avec $y \gg 1$. Dans cette condition on obtient :

$$a = 1$$

$$A = \frac{2 - x^2}{2 - 2x + x^2} e^{-xy}$$

$$B = \frac{2 + 2x + x^2}{2 - 2x + x^2} e^{-4xy}$$

III.8.3 Discussion

La figure (III-7) illustre la dépendance d'amplitude du signal PA normalisé comme fonction de la fréquence de modulation de la radiation énergétique incidente sur un échantillon de silicium, et ceci pour différents coefficients d'absorption α . Dans ce cas, on a supposé que le matériau de fond est fait d'un métal très réfléchissant tel l'acier inoxydable ou l'aluminium. Cette figure indique que lorsque le coefficient d'absorption est très grand, le signal normalisé se sature (atteignant la valeur de $q \approx 1$). Ce signal reste presque constant tout au long de la gamme de fréquences considérée. Ce n'est pas le cas dans le reste de la gamme de coefficients d'absorption, α , le signal n'est plus constant tout au long de la gamme de fréquences considérée, mais comme si il a une dépendance sur cette dernière.

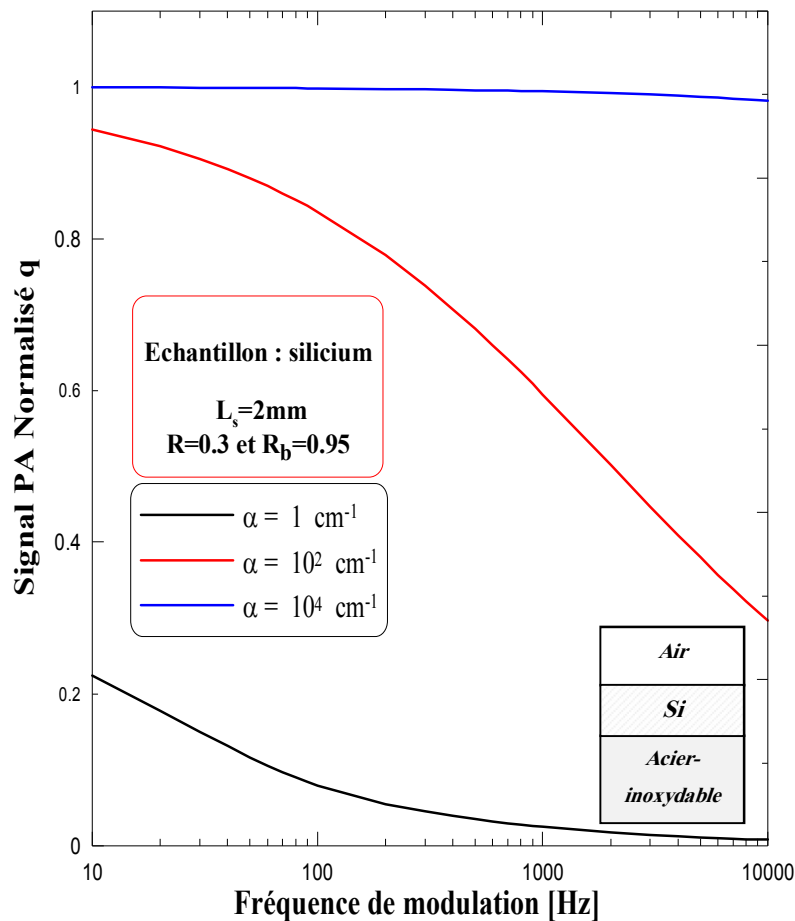


Figure III-7 : La dépendance d'amplitude du signal PA normalisé sur la fréquence de modulation pour différentes valeurs de α d'un échantillon de silicium.

Figure (III-8) montre la dépendance d'amplitude du signal PA normalisé sur le coefficient d'absorption optique, α , à différentes valeurs de la fréquence de modulation. L'amélioration

de q augmente avec la diminution de la fréquence de modulation et elle est plutôt claire dans la région intermédiaire de l'absorption dans la gamme de 10 à 10^3 cm^{-1} . Le signal normalisé se sature plus rapidement pour les faibles fréquences de modulation.

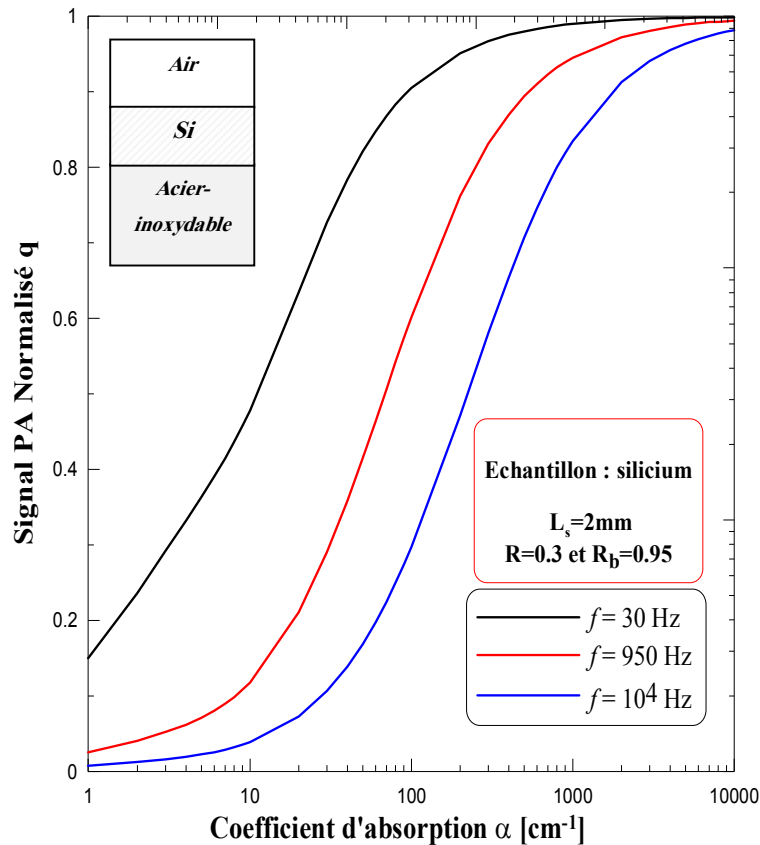


Figure III-8 : La dépendance d'amplitude du signal PA normalisé sur le coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation d'un échantillon de silicium.

Figure (III-9) montre des courbes comparatives de la variation de l'amplitude du signal PA normalisé en fonction de la fréquence de modulation, f , d'un échantillon de silicium. Les signaux PA sont obtenus en considérant différentes cellules ayant différents matériaux de fond (Acier-inoxydable ou Plexiglass) dans la région d'absorption faible ($\alpha = 1$ et 10 cm^{-1}). Il est clair de cette figure que l'utilisation d'un matériau de fond très réfléchissant fait augmenter l'effet des multiples réflexions et donc améliore l'amplitude du signal PA normalisé significativement. Le signal d'amplitude PA normalisé augmente lorsqu'on utilise l'Acier-inoxydable comme matériau de fond au lieu de Plexiglas. La différence en amplitude PA normalisé entre la cellule fabriquée en Acier-inoxydable et celle en Aluminium augmente avec la diminution de la fréquence et le coefficient d'absorption.

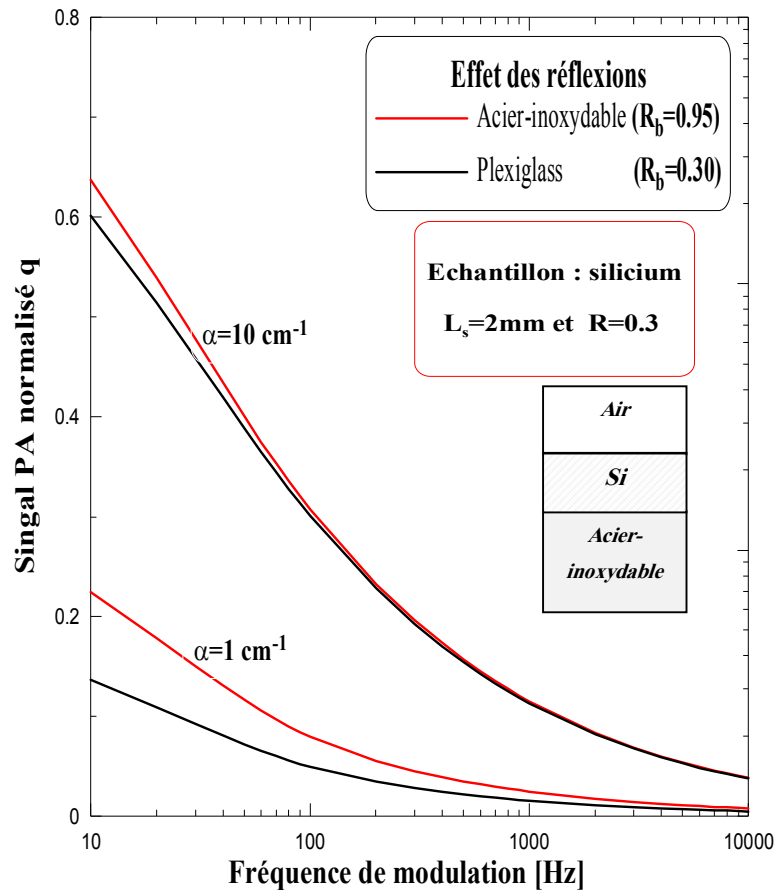


Figure III-9 : La dépendance d'amplitude du signal PA normalisé sur la fréquence de modulation pour différents valeurs de α d'un échantillon de silicium.

Figure (III.10) illustre une comparaison entre les deux modèles (sans et avec les multiples réflexions) sur la dépendance de q sur la fréquence de modulation. Il est clair qu'il y a une amélioration dans l'amplitude du signal PA lorsque les réflexions sont prises en considération surtout dans la gamme de basses fréquences. L'effet des multiples réflexions augmente avec la diminution de la fréquence de modulation et le coefficient d'absorption.

Figure (III.11) montre la différence entre les deux modèles (sans et avec les multiples réflexions) concernant la dépendance de q sur le coefficient d'absorption. L'effet des réflexions est important dans le cas où l'échantillon est presque transparent (le cas des semiconducteurs dans leurs gammes de transparence optique), et ceci ne peut être négligé puisqu'il donne une meilleure précision dans la détermination du spectre d'absorption d'un échantillon. Mais à partir de $\alpha = 20\text{cm}^{-1}$ les deux modèles deviennent identiques et donc le modèle RG est suffisant pour interpréter l'amplitude PA normalisé.

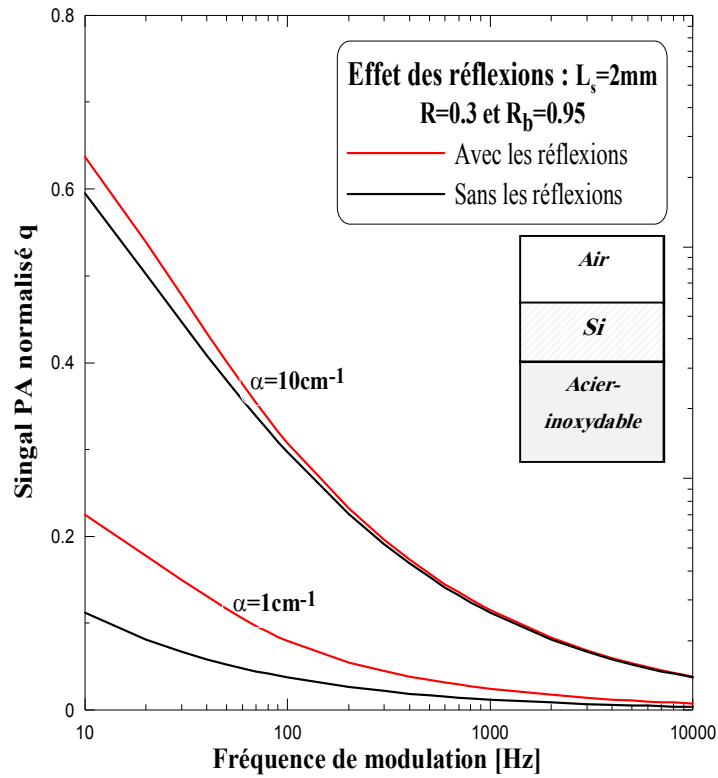


Figure III-10 : Comparaison entre les deux modèles RG, avec et sans réflexion pour deux valeurs de α .

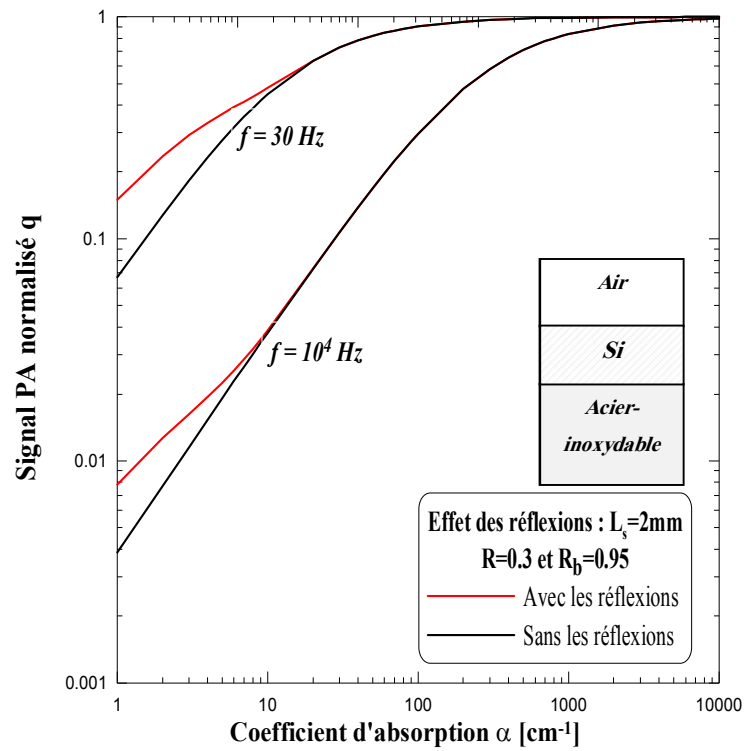


Figure III-11 : Dépendance de q sur α en considérant les deux cas (sans et avec les réflexions) aux fréquences $f = 30 \text{ Hz}$ et $f = 10^4 \text{ Hz}$.

III.8.4 Détermination du coefficient d'absorption selon le modèle simple couche avec les réflexions

Afin de pouvoir déterminer le spectre d'absorption d'un échantillon semiconducteur à partir d'un spectre PA, on doit résoudre l'équation suivante pour chaque longueur d'onde :

$$q - q_0 \frac{\sqrt{a}}{1 - RR_b e^{-2.ay}} \sqrt{1 + 2AR_b + BR_b^2} = 0 \quad (\text{III-35})$$

Ceci nécessite le développement d'un programme utilisant les méthodes numériques afin de résoudre cette équation.

III.8.5 Conclusion

Le signal normalisé, q , est indépendant des paramètres du système photoacoustique. Cette caractéristique fait de la spectroscopie photoacoustique une technique de choix en son utilisation dans la détermination du spectre d'absorption des semiconducteurs puisque l'information qu'elle apporte se rapporte directement aux propriétés de l'échantillon.

L'effet des réflexions ne peut être négligé dans le cas où l'échantillon est presque transparent puisqu'il donne une meilleure précision dans la détermination du spectre d'absorption d'un échantillon. Dans les analyses des spectres photoacoustiques d'absorption des impuretés qui sont caractérisées par une faible absorption la sensibilité de la méthode PA peut être augmentée en utilisant d'une part, un matériau de fond très réfléchissant et d'autre part, une faible fréquence de modulation. Le matériau de fond joue un rôle important dans un système photoacoustique.

Chapitre IV : L'effet PA dans les échantillons composés de deux couches

IV.1 Introduction

L'utilisation de la technique photoacoustique permet l'obtention d'une information quantitative sur les propriétés de l'échantillon. La diversité dans les formes et les propriétés de l'échantillon ont conduit au développement de plusieurs modèles pour l'étude de l'effet PA. L'analyse faite par Rosencwaig et Gersho [32] traitait les échantillons solides qui sont thermiquement et optiquement homogènes. Afromowitz, Yeh et Yee [52] ont présenté une théorie où l'échantillon est considéré comme étant thermiquement homogène et optiquement non homogène. Parfois des échantillons présentent des caractéristiques qui doivent être interprétées par un modèle à double-couches. L'étude du comportement de la phase du signal PA vis-à-vis de l'épaisseur de la couche superficielle d'un échantillon composé de deux couches a été étudiée par Morita [53]. Fujii et ses co-équipiers [50] ont développé une théorie pour un échantillon composé de deux couches qu'ils ont étendu au cas d'échantillons à multiple-couches afin d'étudier l'effet des interférences. L'utilisation d'une cellule photoacoustique ouverte par Mansanars et ses co-équipiers [54] leur a permis de déterminer la diffusivité thermique d'un échantillon composé de deux couches.

Actuellement dans le domaine des semiconducteurs, il existe une grande demande pour la détermination du coefficient d'absorption optique au-dessous de la bande interdite dû au fait que cette région comporte d'importantes informations sur les défauts contenus dans l'échantillon. Dans la mesure des spectres d'absorption des semiconducteurs, il est souvent constaté que le spectre manifeste des queues d'absorption aux énergies de photon au-dessous du bord fondamental qui peuvent être originaires de la dispersion de la lumière par les imperfections cristallines. Si cet effet est assez important il empêchera la détermination exacte du processus d'absorption provoqué par les impuretés. En principe ce problème peut être évité en utilisant la spectroscopie photoacoustique pour déterminer le spectre d'absorption. Puisque la radiation absorbée est convertie en son et contribue donc au signal mesuré. Dans cette partie de notre travail, on va développer une expression mathématique du signal PA normalisé d'un échantillon composé de deux couches dans le but de séparer l'absorption de chaque couche de l'échantillon.

IV.1.1 Distribution de la température

On a considéré un arrangement uni-dimensionnel du flux de chaleur dans une cellule PA contenant un matériau de fond, la colonne du gaz et un échantillon composé de deux couches, voir Figure (IV.1). La première couche, dont la face frontale est exposée au gaz, a un coefficient d'absorption α_1 et une épaisseur L_1 et la deuxième dont la face arrière est plaquée contre le matériau de fond a un coefficient d'absorption α_2 et une épaisseur L_2 .

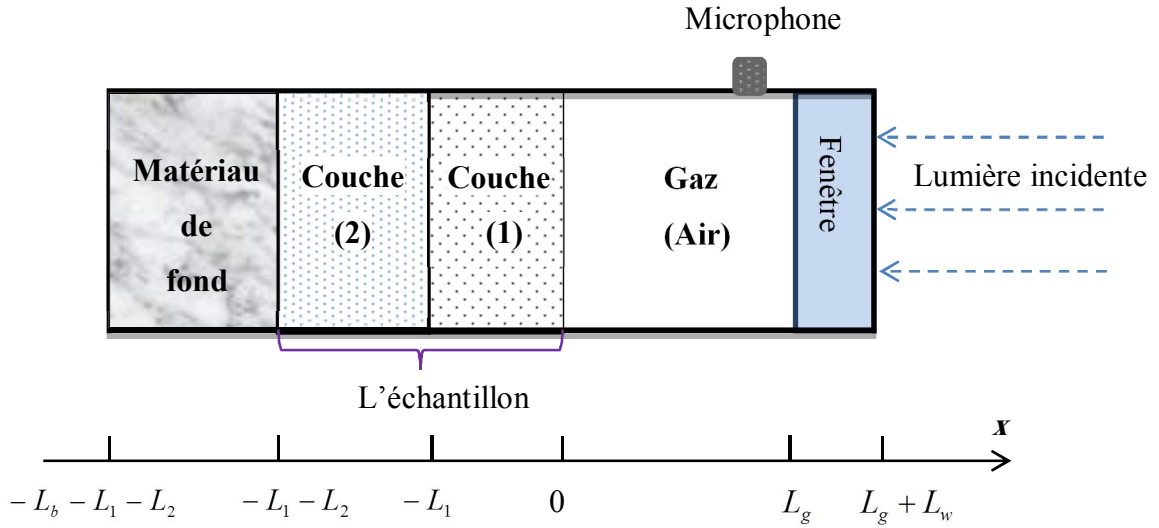


Figure IV-1 : Cellule PA pour un échantillon composé de deux couches

On suppose que le gaz, le matériau de fond et la fenêtre n'absorbent pas de la lumière. Une lumière monochromatique d'énergie $h\nu$, modulée sinusoïdalement et incidente verticalement sur la surface de la couche (1) avec une intensité :

$$I_1 = \frac{I_0}{2} [1 + \exp(i\omega t)] \quad \text{à } x = 0 \quad (\text{IV-1})$$

et sur la surface de la couche (2) avec une intensité :

$$I_2 = \frac{I_0}{2} \exp(-\alpha_1 L_1) [1 + \exp(j\omega t)] \quad (\text{IV-2})$$

La densité de la chaleur produite en un point x de l'échantillon, suite à l'absorption de la lumière en ce point, est donnée dans la couche (1) par :

$$H_1(x,t) = \frac{I_0}{2} \alpha_1 \exp(\alpha_1 x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad ; -L_1 < x < 0 \quad (\text{IV-3})$$

et dans la couche (2) par :

$$H_2(x,t) = \frac{I_0}{2} \alpha_2 \exp[\alpha_2(x + L_1)] \exp(-\alpha_1 L_1) [1 + \exp(j\omega t)] \quad ; -(L_1 + L_2) \leq x \leq -L_1 \quad (\text{IV-4})$$

Les équations de diffusion thermique dans les différentes parties de la cellule sont [50] :

-Pour le gaz :

$$\frac{\partial^2 \phi_g(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \phi_g(x,t)}{\partial t} \quad ; 0 \leq x \leq L_g \quad (\text{IV-5})$$

-pour la couche (1) :

$$\frac{\partial^2 \phi_1(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_1} \frac{\partial \phi_1(x,t)}{\partial t} - A \exp(\alpha_1 x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad ; -L_1 \leq x \leq 0 \quad (\text{IV-6})$$

-pour la couche (2) :

$$\frac{\partial^2 \phi_2(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_2} \frac{\partial \phi_2(x,t)}{\partial t} - B \exp[\alpha_2(x + L_1)] [1 + \exp(j\omega t)] \exp(-\alpha_1 L_1) \quad (\text{IV-7})$$

$$; -(L_1 + L_2) \leq x \leq -L_1$$

-et pour le matériau de fond :

$$\frac{\partial^2 \phi_b(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \phi_b(x,t)}{\partial t} \quad ; -(L_1 + L_2 + L_b) \leq x \leq -(L_1 + L_2) \quad (\text{IV-8})$$

$$\text{où : } A = \eta_1 \frac{\alpha_1 I_0}{2\kappa_1} \text{ et } B = \eta_2 \frac{\alpha_2 I_0}{2\kappa_2}$$

Les indices 1, 2, g, ou b représentent, respectivement, la couche (1), la couche (2), le gaz ou le matériau de fond. η_i ($i=1$ ou 2) étant l'efficacité avec laquelle la lumière absorbée est convertie en chaleur par les processus de recombinaison non-radiatifs dans les deux couches.

Les solutions aux équations (IV.5) à (IV.8) peuvent être écrites, respectivement, sous les formes générales suivantes :

$$\phi_g(x,t) = \left(1 - \frac{x}{L_g}\right) \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x) \exp(j\omega t) \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L_g \quad (\text{IV-9})$$

$$\phi_1(x,t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\alpha_1 x) + [U \exp(\sigma_1 x) + V \exp(-\sigma_1 x) - E \exp(\alpha_1 x)] \exp(j\omega t) \quad (\text{IV-10})$$

pour $-L_1 \leq x \leq 0$

$$\begin{aligned} \phi_2(x,t) &= f_1 + f_2(x + L_1) + h \exp[\alpha_2(x + L_1)] \\ &+ [X \exp[\sigma_2(x + L_1)] + Y \exp[-\sigma_2(x + L_1)] - Z \exp[\alpha_2(x + L_1)]] \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (\text{IV-11})$$

pour $-(L_1 + L_2) \leq x \leq -L_1$

$$\phi_b(x,t) = \frac{1}{L_b}(x + L_1 + L_2 + L_b)W_0 + W \exp[\sigma_b(x + L_1 + L_2)] \exp(j\omega t) \quad (\text{IV-12})$$

pour $-(L_1 + L_2 + L_b) \leq x \leq -(L_1 + L_2)$

θ, U, V, W, X, Y, Z et E sont des coefficients complexes et $e_1, e_2, f_1, f_2, d, h, \theta_0$ et W_0 sont des coefficients réels.

Pour trouver les solutions exactes aux équations (IV.5) à (IV.8), on applique les conditions aux limites issues de la continuité de la température et de flux de chaleur aux limites $x = 0, x = -L_1$ et $x = -(L_1 + L_2)$, et du fait que la température aux parois de la cellule est égale à la température ambiante.

On pose :

$$g = \frac{\kappa_g \sigma_g}{\kappa_1 \sigma_1}, b_1 = \frac{\kappa_2 \sigma_2}{\kappa_1 \sigma_1}, b_2 = \frac{\kappa_b \sigma_b}{\kappa_2 \sigma_2}, r_1 = \frac{\alpha_1}{\sigma_1} \text{ et } r_2 = \frac{\alpha_2}{\sigma_2}$$

La solution de l'amplitude complexe (θ) de la température périodique à l'interface gaz-échantillon ($x=0$), est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \frac{I_0}{2\kappa_1 C} \left[\frac{\alpha_1}{(\alpha_1^2 - \sigma_1^2)} f_{n1}(\alpha_1) + \frac{2\alpha_2}{(\alpha_2^2 - \sigma_2^2)} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \exp(-\alpha_1 L_1) f_{n2}(\alpha_2) \right] \quad (\text{IV-13})$$

où :

$$\begin{aligned} f_{n1}(\alpha_1) &= (r_1 - 1)(b_1 + 1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) - (r_1 + 1)(b_1 + 1)(b_2 - 1) \exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] \\ &+ (r_1 - 1)(b_1 - 1)(b_2 - 1) \exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) - (r_1 + 1)(b_1 - 1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1) \\ &- 2 \exp(-\alpha_1 L_1) [(r_1 - b_1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_2 L_2) - (r_1 + b_1)(b_2 - 1) \exp(-\sigma_2 L_2)] \end{aligned}$$

$$fn2(\alpha_2) = (r_2 - 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_2 L_2) - (r_2 + 1)(b_2 - 1)\exp(-\sigma_2 L_2) + 2(b_2 - r_2)\exp(-\alpha_2 L_2)$$

et

$$C = (g + 1)(b_1 + 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) - (g - 1)(b_1 + 1)(b_2 - 1)\exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] \\ + (g + 1)(b_1 - 1)(b_2 - 1)\exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) - (g - 1)(b_1 - 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1)$$

En éliminant les paramètres liés à la couche (1), ($L_1 = \alpha_1 = 0, \dots$), on retrouve exactement l'expression donnant (θ) pour le modèle RG de base traitant les échantillons composés d'une seule couche (équation (II-6)).

IV.1.2 Production du signal PA

De même manière que dans le modèle RG, la température actuelle, $T_{ac}(x, t)$, à l'interface gaz-surface de la couche (1) est donnée par la partie réelle de l'expression (IV-13) :

$$T_{ac}(x, t) = [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t)] \exp(-a_g x) \quad (IV-14)$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de θ .

Les courbes qu'on va présenter dans ce chapitre sont obtenues à l'aide de plusieurs programmes que nous avons développés en utilisant le logiciel BORLAND C++ (version 5.02). Ces courbes sont présentées en utilisant Grapher (version 7.0.1870) de Golden Software. Dans la simulation du modèle double couches, on suppose que les échantillons sont composés de deux couches, la première couche est l'oxyde de silicium (SiO_2) qui a une épaisseur de L_1 et un coefficient d'absorption α_1 et la deuxième couche est le silicium (Si), qui a une épaisseur de L_2 et un coefficient d'absorption α_2 . Les paramètres de simulation et la configuration de la cellule sont indiqués sur chaque figure.

Figure (IV.2) illustre la distribution spatiale de la température dans la couche du gaz adjacente à la surface de la première couche d'oxyde, SiO_2 , d'un échantillon composé de deux couches (SiO_2 et Si). La cellule est en acier-inoxydable et le gaz est de l'air. Comme dans le modèle RG, la distribution de la température s'atténue rapidement envers zéro avec l'augmentation de la distance (x) à partir de la surface de la couche (1). Ceci permet de définir aussi, une couche fine du gaz d'une épaisseur de $2\pi\mu_g$ qui répond thermiquement aux variations de la température périodique à la surface de l'échantillon, $x=0$. Les paramètres

thermiques de quelques matériaux utilisés dans les simulations sont donnés dans l'Annexe N°1.

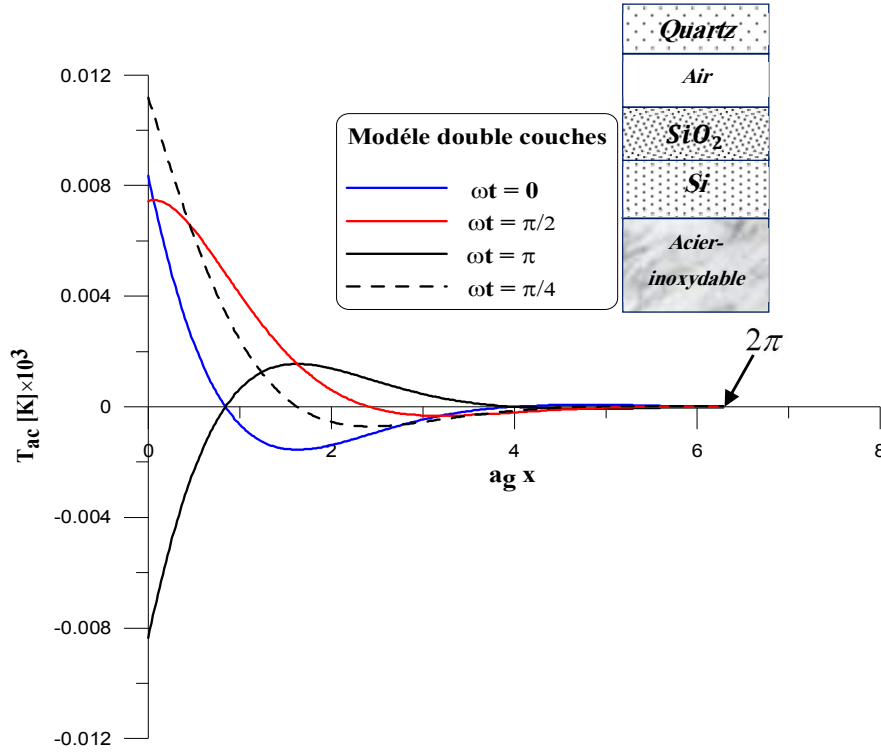


Figure IV-2 : La distribution spatiale de la température dans la couche du gaz adjacente à la surface de la couche (1) d'un échantillon solide composé de deux couches. La couche(1) : SiO_2 , la couche (2) : Si. La fréquence de modulation $f = 112\text{Hz}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 10\text{cm}^{-1}$, $L_1 = 1\mu\text{m}$ et $L_2 = 400\mu\text{m}$.

Comme dans le cas du modèle de Rosencwaig et Gersho (RG) [32], au deuxième chapitre, l'expression de la variation de la pression est donnée par :

$$\partial P(t) = Q \exp \left[j \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (\text{IV-15})$$

où

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (\text{IV-16})$$

Q peut être écrit sous la forme :

$$Q = P_g \exp(-j\psi) \quad (\text{IV-17})$$

P_g et $-\psi$ sont, respectivement, l'amplitude et la phase de Q .

IV.1.3 Etude de l'amplitude du signal PA selon le modèle double couches

Dans cette section on va étudier les effets de la fréquence de modulation et du coefficient d'absorption sur l'amplitude du signal photoacoustique selon le modèle double couches. Les paramètres de simulation et la configuration de la cellule sont indiqués sur chaque figure.

IV.1.3.1 Influence de la fréquence de modulation sur l'amplitude du signal PA

La variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs des coefficients d'absorption α_1 et α_2 de couches (1) et (2), respectivement, est donnée dans la Figure (IV.3). De même manière que dans le modèle RG, l'amplitude du signal PA décroît avec l'augmentation en fréquence.

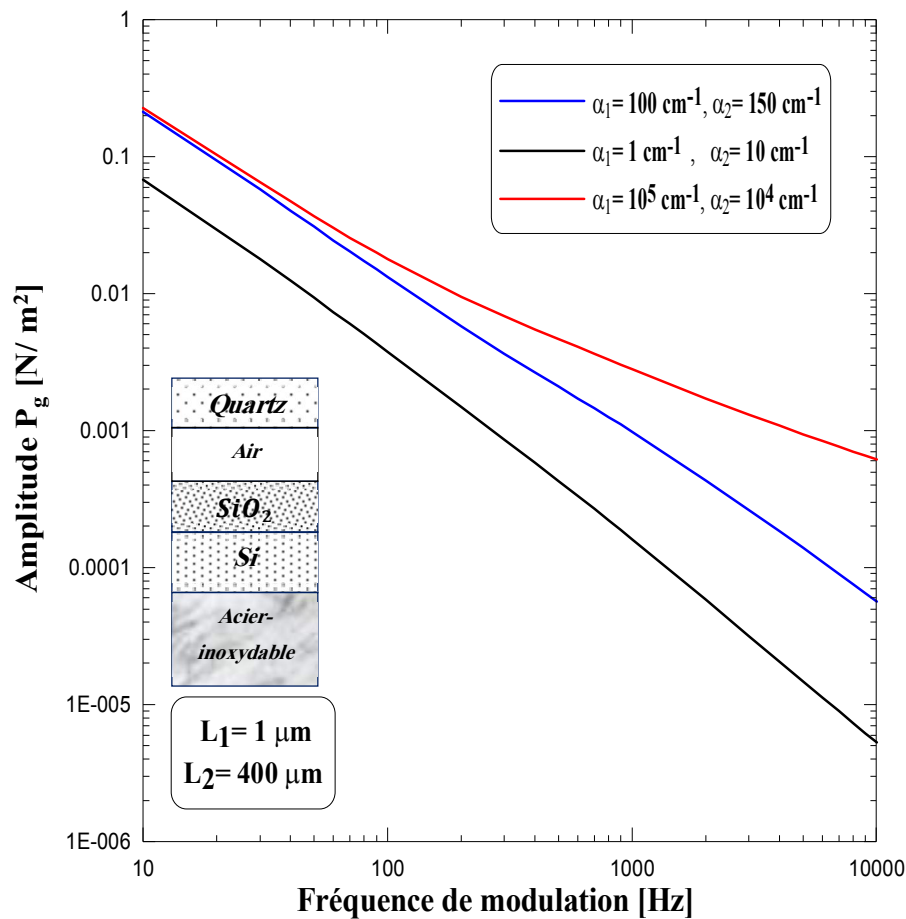


Figure IV-3 : Amplitude du signal PA (modèle double couches) en fonction de la fréquence de modulation pour quelques valeurs de α_1 et α_2 .

Il est à noter que les courbes de la phase du signal photoacoustique peuvent être aussi visualisées. Cependant, à partir des estimations numériques faites par Sablikov et Sandomirskii [34], il s'en suit que l'influence de la redistribution des porteurs dans un

semiconducteur avant la recombinaison due au processus de transport peut être importante dans le cas de la phase du signal PA, alors que l'amplitude est moins affectée.

IV.1.3.2 Influence du coefficient d'absorption sur l'amplitude du signal PA

Les Figures (IV.4) et (IV.5) montrent, respectivement, l'influence du coefficient d'absorption α_2 et α_1 sur l'amplitude du signal PA à différentes valeurs de la fréquence de modulation. De la même manière que dans le modèle RG, les courbes de l'amplitude du signal PA en fonction de α_2 , Figure (IV.4), comprennent deux régions distinctes : la première où P_g varie linéairement avec α_2 ; la deuxième où le signal P_g est saturé.

En ce qui concerne la variation de l'amplitude du signal PA en fonction de α_1 , dans le cas où l'épaisseur de la couche (1) est très petite ($L_1 = 1 \mu m$), Figure (IV.5), il apparaît une autre région dans la gamme des faibles coefficients d'absorption où le signal PA reste presque constant sur cette région. Mais lorsque l'épaisseur de la couche (1) est $L_1 = 100 \mu m$, l'amplitude du signal PA varie en fonction de α_1 de la même manière que dans le modèle RG.

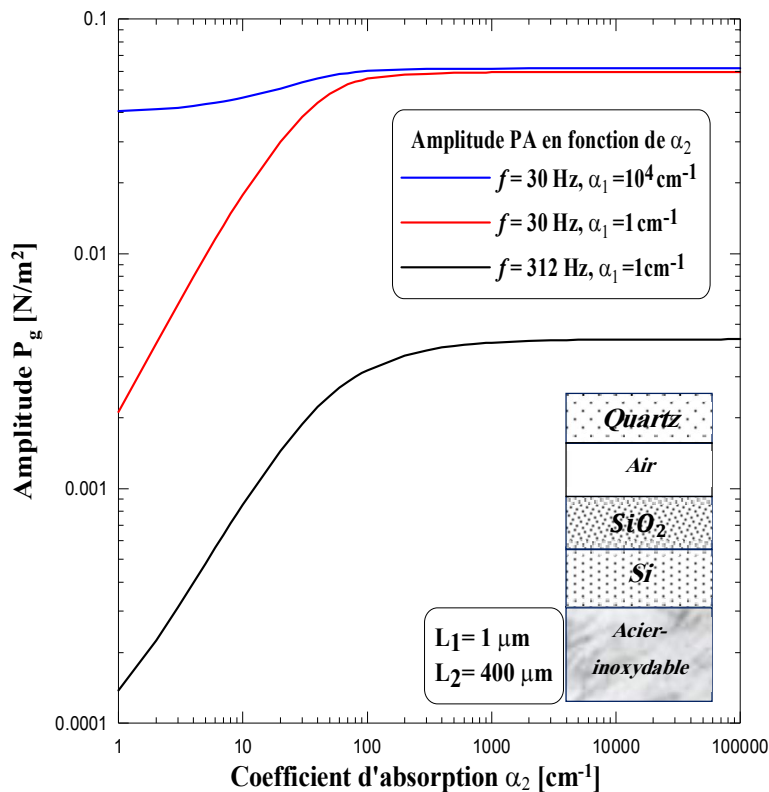


Figure IV-4 : Amplitude du signal PA (modèle double couches) en fonction du coefficient d'absorption de la deuxième couche à différentes valeurs de la fréquence de modulation.

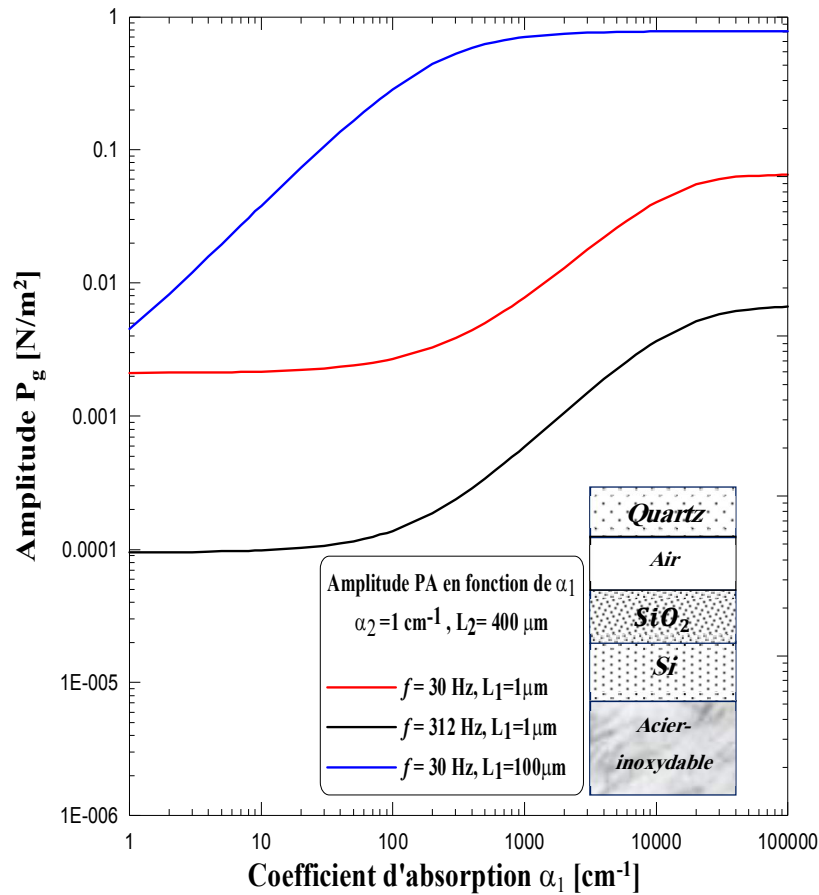


Figure IV-5 : Amplitude du signal PA (modèle double couches) en fonction du coefficient d'absorption de la première couche pour différentes valeurs de la fréquence de modulation.

IV.1.3.3 Comparaison avec le modèle RG

Afin d'analyser les effets de la présence d'une couche supplémentaire sur la surface d'un échantillon de *Si* nous avons simulé le modèle double couches et le modèle RG pour en faire une comparaison. Pour le modèle double couches, on suppose que l'échantillon est composé de deux couches, la première couche est l'oxyde du silicium d'une épaisseur L_1 et la deuxième est le silicium ayant une épaisseur $L_2 = 0.2 \text{ cm}$. En ce qui concerne le modèle RG (simple couche), on suppose que l'échantillon est le silicium avec une épaisseur $L_s = 0.2 \text{ cm}$ et un coefficient d'absorption α .

Figure (IV-6) montre la comparaison entre l'amplitude du signal PA du modèle double couches et du modèle RG de base. La réponse PA est simulée en fonction du coefficient d'absorption, $\alpha = \alpha_2$, à deux valeurs de L_1 . Les deux modèles simple et double couches sont

identiques dans tout la gamme de coefficient d'absorption du silicium, sauf dans sa gamme de transparence où la différence en amplitude est significative. La contribution de la couche d'oxyde du silicium augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de cette couche.

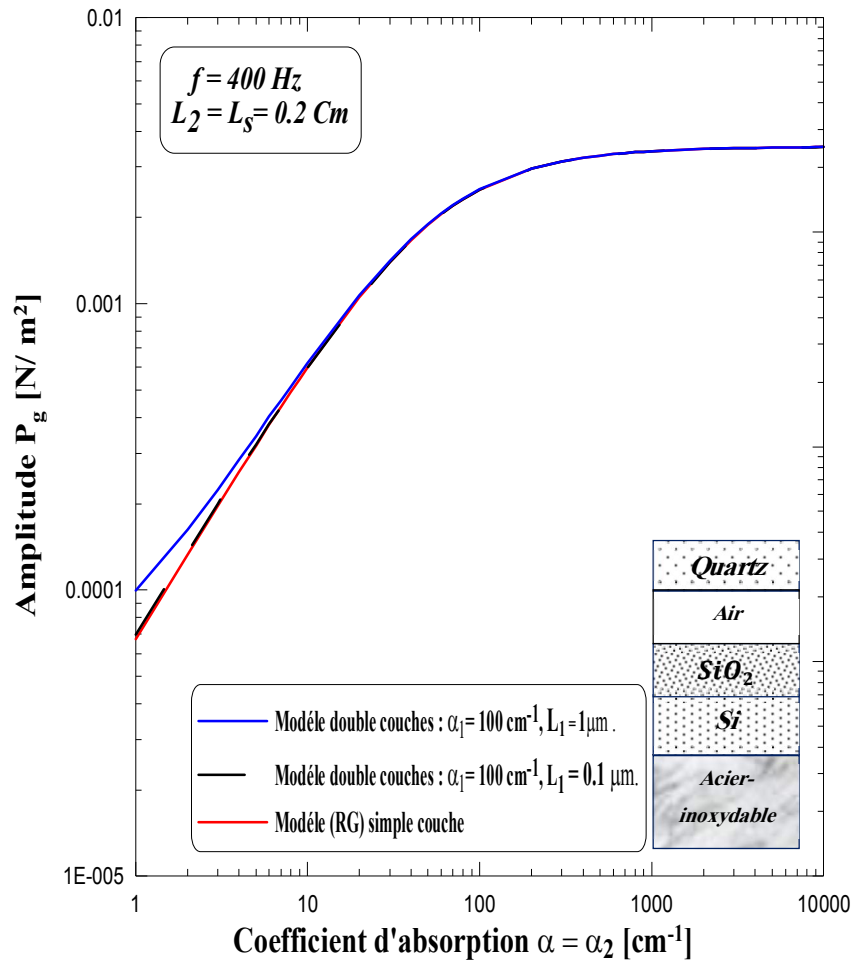


Figure IV-6 : Courbe comparative montrant l'effet de la couche (1) sur le signal d'amplitude PA en fonction du coefficient d'absorption pour deux valeurs de L_1 .

Figure (IV-7) illustre la dépendance sur le coefficient d'absorption, $\alpha = \alpha_2$, des signaux d'amplitude PA du modèle double couches et du modèle RG pour deux valeurs de la fréquence de modulation et de α_1 . La différence en amplitude est significative aux faibles coefficients d'absorption du silicium (la gamme de transparente). La contribution de la couche d'oxyde du silicium augmente avec l'absorption de cette couche et la fréquence de modulation. Lorsque le coefficient d'absorption de la couche d'oxyde est très élevé, la lumière sera entièrement absorbée par la couche (1) et aucune lumière n'est transmise à la couche (2).

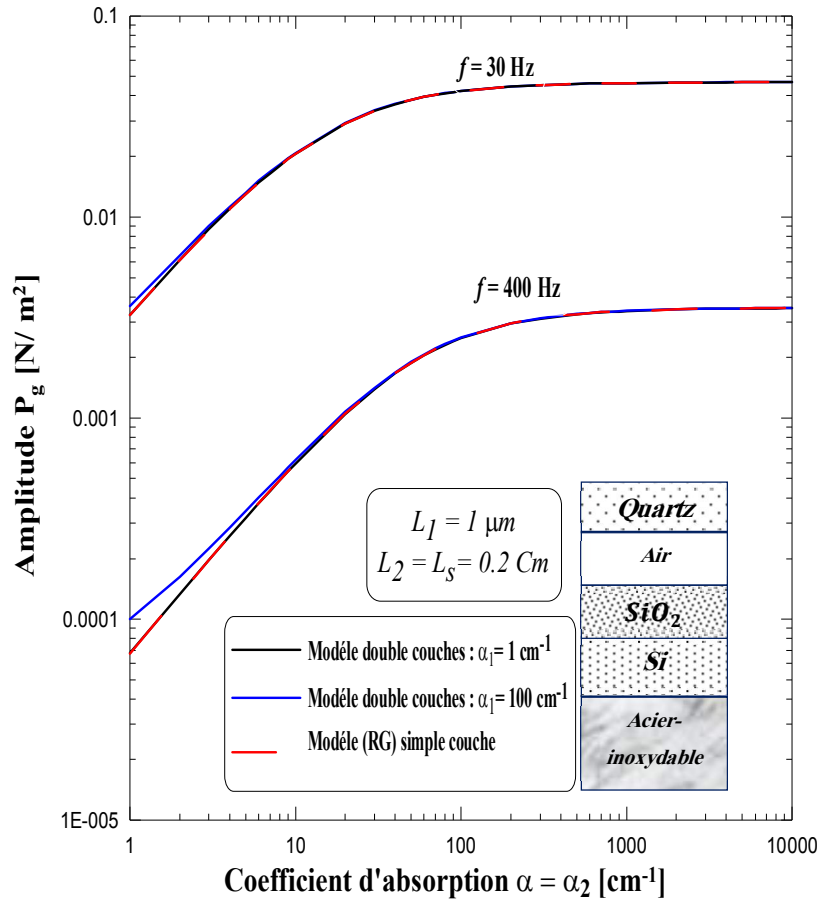


Figure IV-7 : Courbes comparatives montrant l'effet de la couche (1) sur le signal d'amplitude PA en fonction du coefficient d'absorption pour deux valeurs de la fréquence de modulation et de α_1 .

IV.2 Signal normalisé du modèle double couches

On doit mentionner que le signal que l'on obtient en pratique dans les mesures utilisant la spectroscopie photoacoustique est " q ", l'amplitude normalisée du signal PA. Ce signal a une valeur maximale de 1 correspondant à la saturation de celui-ci (dans ce cas l'échantillon possède un coefficient d'absorption approchant celui d'un corps noir), et sa valeur minimale est liée à l'absorption de l'échantillon (le cas des matériaux transparents tels le verre et le quartz). A l'encontre des autres techniques conventionnelles, la PAS a l'avantage d'être capable de séparer la contribution de l'absorption de chaque couche d'un échantillon composé de deux couches. Ceci est très significatif dans la région de faible absorption. Cette région de spectre est très importante à cause des informations qu'elle contient sur la population des défauts dans le semiconducteur. En partant de ce principe que l'on essaie de trouver une

expression mathématique pour le signal photoacoustique qui le relie à l'absorption d'un échantillon composé de deux couches.

IV.2.1 Signal normalisé en cas de saturation de la première couche

Dans ce cas-là le processus de normalisation est effectué par rapport à la valeur maximale du signal PA de la première couche.

IV.2.1.1 Détermination du signal normalisé q_{nl}

Dans la première étape on va calculer le module du signal PA. Afin de donner une forme simple à l'équation (IV-13), on introduit les fonctions complexes T_i et B_i ($i=1$ à 9) qui sont données par :

$$T_1 = (r_1 - 1)B_1 \exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) , \quad B_1 = (b_1 + 1)(b_2 + 1)$$

$$T_2 = (r_1 + 1)B_2 \exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1) , \quad B_2 = (1 - b_1)(b_2 + 1)$$

$$T_3 = (r_1 - 1)B_3 \exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) , \quad B_3 = (b_1 - 1)(b_2 - 1)$$

$$T_4 = (r_1 + 1) \exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] , \quad B_4 = (b_1 + 1)(b_2 - 1)$$

$$T_5 = 2(b_1 - r_1)B_5 \exp(-\alpha_1 L_1) \exp(\sigma_2 L_2) , \quad B_5 = (b_2 + 1)$$

$$T_6 = 2(r_1 + b_1)B_6 \exp(-\alpha_1 L_1) \exp(-\sigma_2 L_2) , \quad B_6 = (b_2 - 1)$$

$$fn1(\alpha_1) = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6$$

$$T_7 = (r_2 - 1)B_7 \exp(\sigma_2 L_2) , \quad B_7 = (b_2 + 1)$$

$$T_8 = (r_2 + 1)B_8 \exp(-\sigma_2 L_2) , \quad B_8 = (1 - b_2)$$

$$T_9 = 2(b_2 - r_2) \exp(-\alpha_2 L_2) , \quad B_9 = 1$$

$$fn2(\alpha_2) = T_7 + T_8 + T_9$$

En posant : $x_1 = \alpha_1 \mu_{s_1}$, $x_2 = \alpha_2 \mu_{s_2}$, $y_1 = L_1 a_1$ et $y_2 = L_2 a_2$ la relation (IV-13) devient :

$$\theta = \frac{I_0}{2\kappa_1 C} \frac{N_1(x_1^3 + 2jx_1)(T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6) + N_2(x_2^3 + 2jx_2)(T_7 + T_8 + T_9)}{(x_1^4 + 4)(x_2^4 + 4)} \quad (IV-18)$$

où : $N_1 = \mu_{s_1}(4 + x_1^4)$ et $N_2 = 2\mu_{s_2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1}(4 + x_1^4) \exp(-x_1 y_1)$

Les fonctions complexes T_i deviennent T'_i qui sont données par :

$$\begin{aligned} T'_1 &= T_1 N_1(x_1^3 + 2jx_1) , & T'_2 &= T_2 N_1(x_1^3 + 2jx_1) , & T'_3 &= T_3 N_1(x_1^3 + 2jx_1) , \\ T'_4 &= T_4 N_1(x_1^3 + 2jx_1) , & T'_5 &= T_5 N_1(x_1^3 + 2jx_1) , & T'_6 &= T_6 N_1(x_1^3 + 2jx_1) , \\ T'_7 &= T_7 N_2(x_2^3 + 2jx_2) , & T'_8 &= T_8 N_2(x_2^3 + 2jx_2) \text{ et } T'_9 &= T_9 N_2(x_2^3 + 2jx_2) . \end{aligned}$$

Chaque fonction complexe T'_i (i varie de 1 à 9) a une partie réelle R_i et une partie imaginaire Z_i . T'_i peut-être écrite comme suit : $T'_i = R_i + jZ_i$. Donc la relation (IV.13) est simplifiée encore une fois et elle devient :

$$\theta = \frac{I_0}{2\kappa_1 C} \frac{\left\{ \sum_{i=1}^9 R_i \right\} + j \left\{ \sum_{i=1}^9 Z_i \right\}}{(x_1^4 + 4)(x_2^4 + 4)} \quad (\text{IV-19})$$

Après les calculs on trouve l'expression finale du module de θ comme suit :

$$|\theta| = \frac{I_0}{2\kappa_1 |C|} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} q_i}{(x_1^4 + 4)^2 (x_2^4 + 4)^2}} \quad (\text{IV-20})$$

Les fonctions R_i, Z_i et q_i sont données dans l'Annexe N°2.

Finalement, on calcule l'amplitude $Q = (QQ^*)^{1/2}$ du signal photoacoustique,

$$P_g = |Q| = \frac{\gamma P_0 |\theta|}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (\text{IV-21})$$

puis on la normalise à l'amplitude $|Q_{01}|$ qui correspond à la saturation de la première couche aux coefficients d'absorption élevés ($\alpha_1 \gg 1/\mu_{s_1}$). L'amplitude normalisée résultante, $q_{n1} = |Q|/|Q_{01}|$, du signal photoacoustique est donnée par :

$$q_{n1} = q_{01} \sqrt{1 + A_1} \quad (\text{IV-22})$$

$$\text{où : } q_{01} = \sqrt{\frac{x_1^8}{(x_1^4 + 4)^2}} \quad A_1 = \frac{(q_1 + q_2 + q_3) - 2x_1^8 \left(\frac{q_1}{F_{01}} + \frac{q_2}{F_{02}} + \frac{q_3}{F_{03}} \right) + \sum_{i=4}^{20} q_i}{2x_1^8 \left(\frac{q_1}{F_{01}} + \frac{q_2}{F_{02}} + \frac{q_3}{F_{03}} \right)}$$

IV.2.1.2 Analyse du signal normalisé q_{n1}

L'effet de l'influence de la fréquence de modulation sur l'amplitude du signal PA normalisé, est illustré sur la Figure (IV.8) pour différentes valeurs de α_1 , α_2 et L_1 . On remarque que l'amplitude du signal PA normalisé augmente avec la décroissance de la fréquence de modulation et de l'augmentation de l'un des coefficients d'absorption de l'échantillon. On doit aussi noter qu'à des coefficients d'absorption optique très élevés, le signal normalisé se sature (atteignant la valeur de $q_{n1} \approx 1$). Ce signal reste presque constant tout au long de la gamme de fréquences considérée pour des épaisseurs $L_1 = 50 \mu m$ et $L_1 = 100 \mu m$. Mais pour $L_1 = 1 \mu m$, le signal a une dépendance sur la fréquence de modulation. Ceci s'explique par le fait que, lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche (1), elle devient thermiquement épaisse et l'onde thermique n'atteindra pas la deuxième couche de l'échantillon. Dans le cas contraire, lorsque la couche (1) est thermiquement mince, il y a une quantité d'énergie qui passe de la couche (1) à la couche (2) et donc la couche (1) perd l'état de saturation.

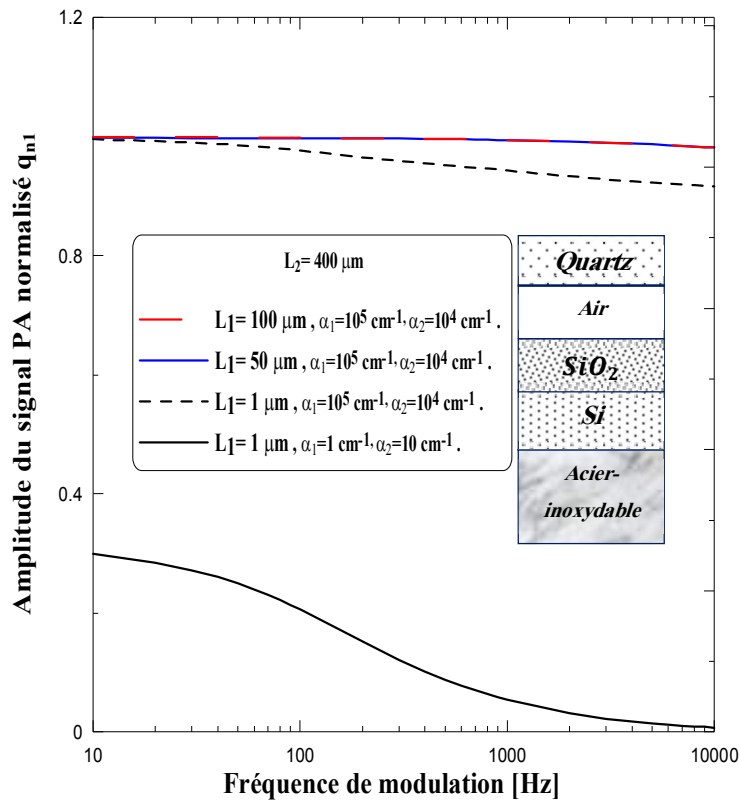


Figure IV-8 : La dépendance de l'amplitude du signal PA normalisé du modèle double couches, q_{n1} , sur la fréquence de modulation à différentes valeurs de α_1 , α_2 et L_1 .

La figure (IV.9) montre la variation de l'amplitude du signal PA normalisé en fonction du coefficient d'absorption de la couche (1) à différentes valeurs de L_1 et α_2 . Comme la figure précédente, le signal normalisé se sature pour les coefficients d'absorption très élevés et cette saturation dépend de l'épaisseur L_1 . Lorsqu'on change le coefficient d'absorption α_2 de 10 cm^{-1} à 10^4 cm^{-1} , pour $L_1 = 1\mu\text{m}$, on remarque une significative augmentation du signal normalisé. Dans le cas où $L_1 = 50\mu\text{m}$, le changement du signal en fonction de α_2 est beaucoup moins important que le cas précédent car la couche (1) possédant une importante épaisseur absorbe une grande partie de la lumière. Ainsi, la contribution de la couche (2) diminue.

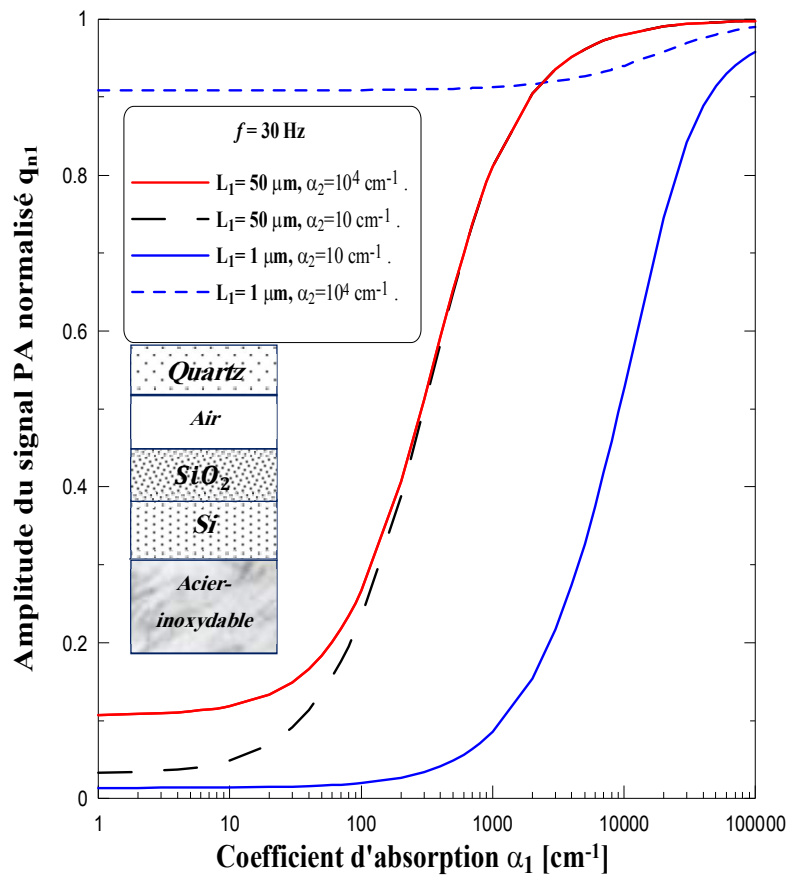


Figure IV-9 : Variation de l'amplitude du signal PA normalisé, q_{n1} , en fonction du coefficient d'absorption de la couche (1) à différentes valeurs de α_2 et L_1 .

La variation de la fonction A_1 en fonction de α_1 , pour différentes valeurs de L_1 et α_2 , est illustrée sur la figure (IV.10). La fonction A_1 s'annule pour les coefficients d'absorption très élevés ce qui permet au signal normalisé q_{n1} d'atteindre la valeur 1 de saturation.

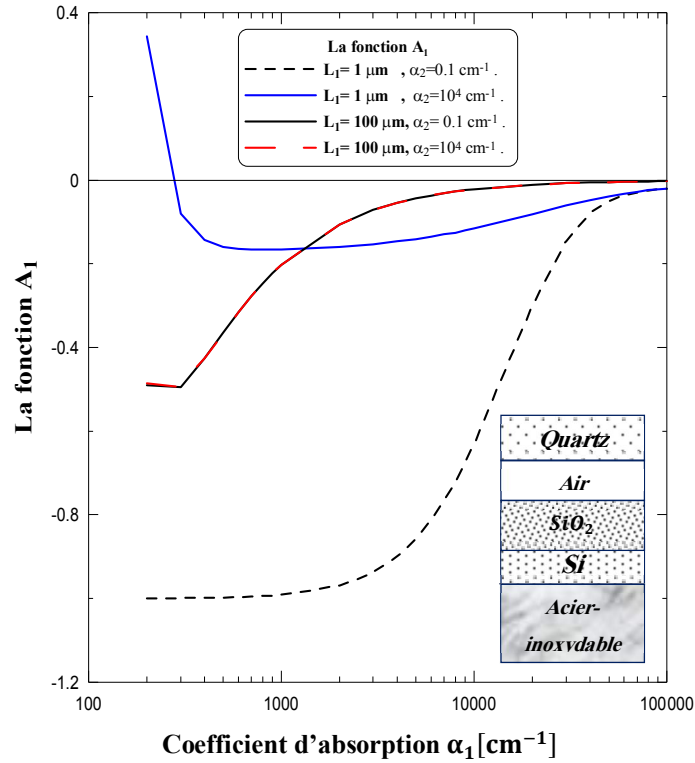


Figure IV-10 : Variation de la fonction A_1 en fonction de α_1 pour différentes valeurs de α_2 et L_1 .

La figure (IV.11) montre la variation de la fonction q_{01} en fonction de α_1 pour deux valeurs de la fréquence de modulation. Cette fonction prend la valeur 1 pour les coefficients d'absorption très élevés.

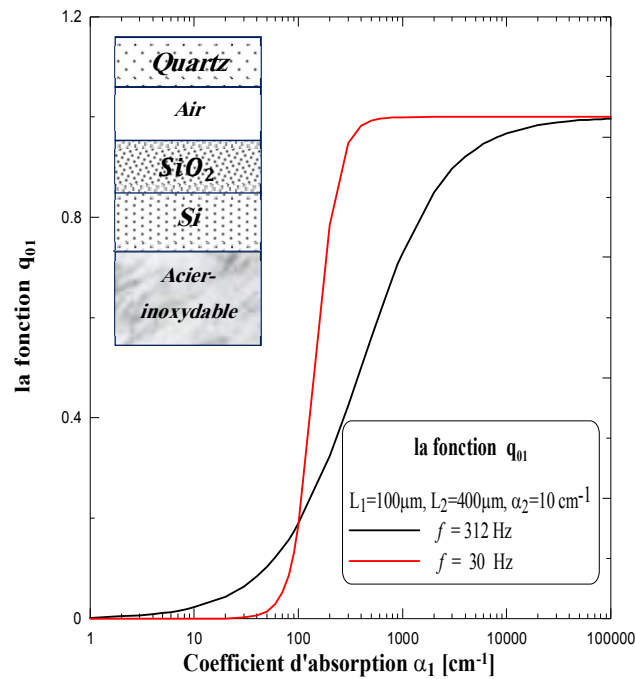


Figure IV-11 Variation de q_{01} en fonction de α_1 pour deux valeurs de la fréquence de modulation.

IV.2.2 Signal normalisé en cas de la saturation de la deuxième couche

Dans ce cas-là, le processus de normalisation est effectué par rapport à la valeur maximale du signal PA de la deuxième couche.

IV.2.2.1 Détermination du signal normalisé q_{n2}

On normalise l'amplitude $|Q|$ du signal PA à l'amplitude $|Q_{02}|$ qui correspond à la saturation de la deuxième couche aux coefficients d'absorption élevés ($\alpha_2 \gg 1/\mu_{s_2}$). Pour trouver l'expression du signal normalisé, q_{n2} , on introduit les fonctions suivantes :

$$F'_{17} = x_2^4 [2x_1^4 + 2b_1x_1^3 - 4b_1x_1] \quad , \quad F'_{18} = x_2^4 [2b_1x_1^3 + 4x_1^2 - 4b_1x_1] \quad , \quad F'_{31} = x_2^4 [2x_1^4 - 2x_1^3 + 4x_1] \quad , \\ F'_{32} = x_2^4 [2x_1^3 - 4x_1^2 + 4x_1] \quad \text{et} \quad G'_{01} = G'_{02} = 2x_2^8 ;$$

et les fonctions : $q_{10}, q_{11}, q_{12}, q_{13}, q_{14}, q_{15}$ et q_{16} deviennent :

$$q_{10}^M = q_{10} (G_{01} = G_{02} = G_{03} = 2x_2^8) - \frac{N_2^2}{2} B_7 B_8 G_{04} \sin(2y_2) \\ q_{11}^M = q_{11} (F_7 = F_8 = F'_7; F_9 = F'_9) \quad , \quad q_{12}^M = q_{12} (F_{17} = F_{19} = F'_{17}; F_{18} = F'_{18}), \\ q_{13}^M = q_{13} (F_{31} = F_{33} = F'_{31}; F_{32} = F_{34} = F'_{32}), q_{14}^M = q_{14} (F_{35} = F_{37} = F'_{31}(-x_1); F_{38} = -F_{36} = F'_{32}(-x_1)) \\ q_{15}^M = q_{15} (F_{31} = F_{33} = F'_{31}; F_{32} = F_{34} = F'_{32}), q_{16}^M = q_{16} (F_{35} = F_{37} = F'_{31}(-x_1); F_{38} = -F_{36} = F'_{32}(-x_1))$$

La fonction q_{10}^M est égale à la fonction q_{10} en changeant seulement G_{01}, G_{02} et G_{03} par $2x_2^8$ et la même chose pour le reste des fonctions données en-dessus.

L'amplitude de signal PA normalisé résultante, $q_{n2} = |Q|/|Q_{02}|$, est donnée par :

$$q_{n2} = q_{02} \sqrt{1 + A_2} \quad (\text{IV-23})$$

où :

$$q_{02} = \sqrt{\frac{q_{M_1} + q_{M_2} + q_{M_3}}{q_{M_1} + \frac{q_{M_2}}{x_2^8} (4 + x_2^4)^2 + \frac{q_{M_3}}{x_2^4} (4 + x_2^4)}} \\ A_2 = \frac{[q_{10} - q_{M_2}] + \left[\sum_{i=11}^{16} q_i - q_{M_3} \right] + \sum_{i=17}^{20} q_i}{q_{M_1} + q_{M_2} + q_{M_3}}$$

avec :

$$q_{M1} = \sum_{i=1}^9 q_i, q_{M2} = q_{10} \text{ et } q_{M3} = \sum_{i=11}^{16} q_i^M.$$

Il faut mentionner que les expressions que l'on a trouvé des équations (IV.22) et (IV.23) sont indépendantes des paramètres du système photoacoustique et de la cellule. Ces expressions donnent l'amplitude du signal PA normalisé comme une fonction des paramètres thermiques et optiques de l'échantillon.

IV.2.2.2 Analyse du signal normalisé q_{n2}

L'effet de l'influence de la fréquence de modulation sur l'amplitude du signal PA normalisé, q_{n2} , est illustré sur la Figure (IV.12) pour deux valeurs de α_2 . L'amplitude du signal PA normalisé augmente avec la décroissance de la fréquence de modulation et l'augmentation du coefficient d'absorption. Le signal normalisé se sature (atteignant la valeur de $q_{n2} \approx 1$) à des coefficients d'absorption optique très élevés. Ce signal reste presque constant tout au long de la gamme de fréquences considérée.

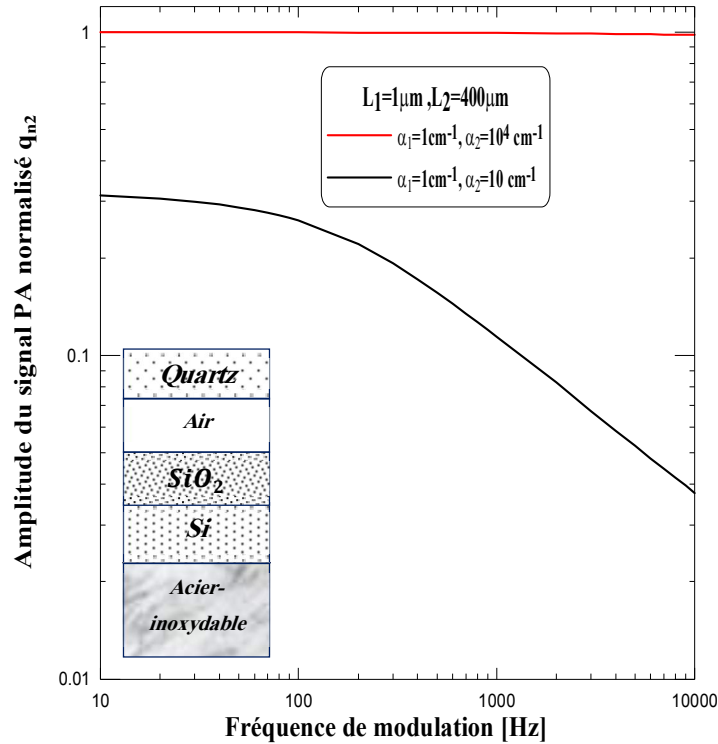


Figure IV-12 : Dépendance de l'amplitude du signal PA normalisé du modèle double couches, q_{n2} , sur la fréquence de modulation pour deux valeurs de α_2 .

La figure (IV.13) montre la variation de l'amplitude du signal PA normalisé, q_{n2} , en fonction du coefficient d'absorption de la couche (2), α_2 , à différentes valeurs de la fréquence de modulation. L'amplitude du signal PA normalisé augmente avec la décroissance de la fréquence de modulation et l'augmentation de α_2 .

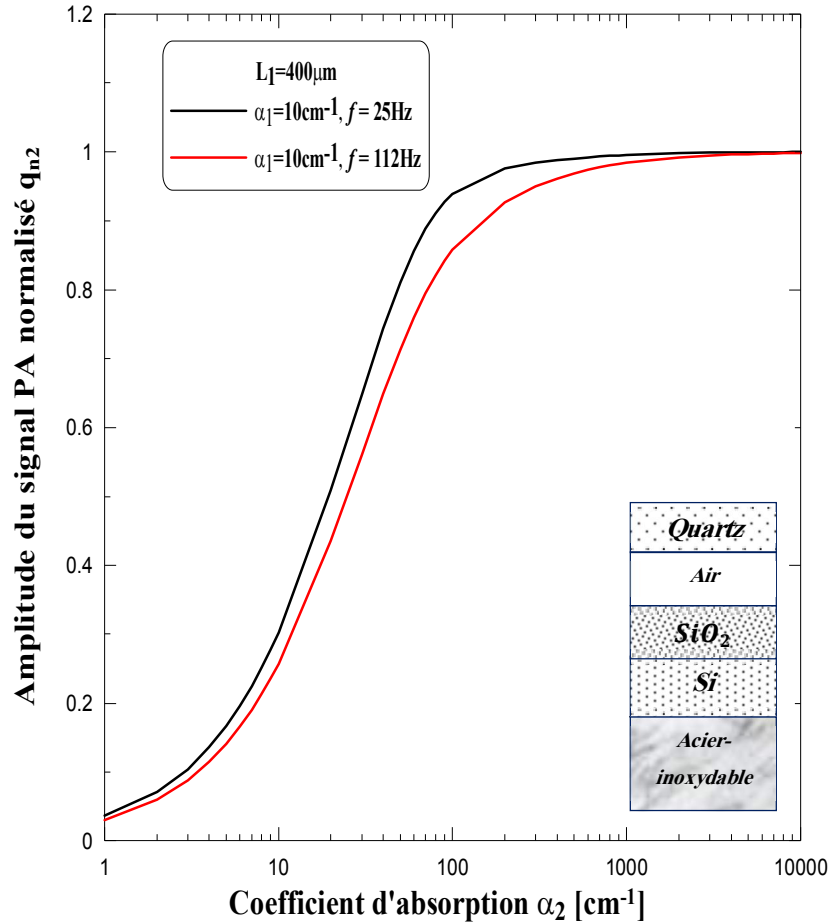


Figure IV-13 : Variation de l'amplitude du signal PA normalisé, q_{n2} , en fonction du coefficient d'absorption de la couche (2) pour différentes valeurs de la fréquence de modulation.

Figure (IV.14) montre l'effet de l'épaisseur de la couche (1) sur l'amplitude du signal PA normalisé, q_{n2} , simulée en fonction du coefficient d'absorption, α_2 , de la couche (2) pour deux valeurs de L_1 . La réponse PA a diminuée avec la diminution de l'épaisseur de la couche (1). L'influence de la première couche sur la réponse PA est claire dans le cas où l'échantillon est presque transparent (le cas des semiconducteurs dans leur gamme de transparence optique).

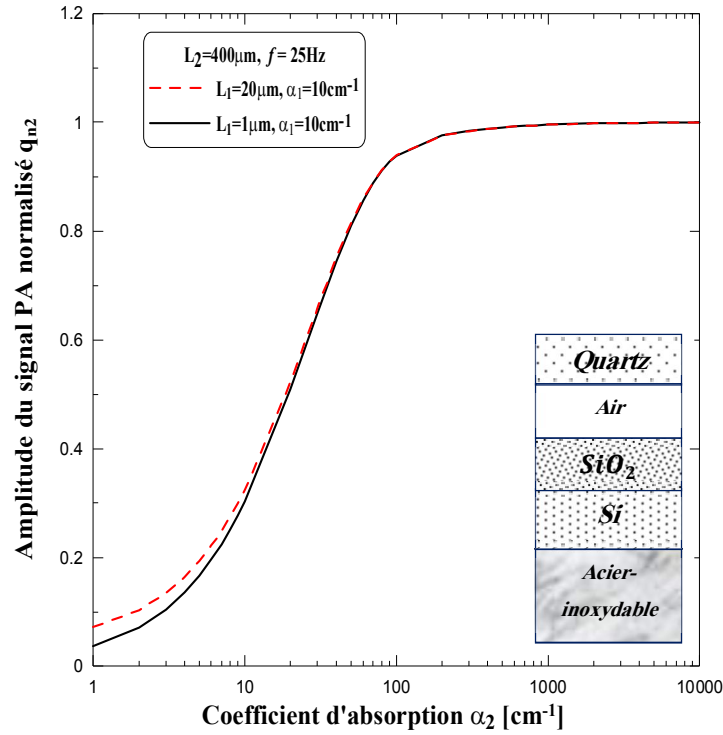


Figure IV-14: Variation de l'amplitude du signal PA normalisé, q_{n2} , en fonction du coefficient d'absorption de la couche (2) pour deux valeurs de L_1 .

IV.2.2.3 Comparaison avec le modèle RG

Figure (IV-15) montre une comparaison entre l'amplitude du signal PA normalisé du modèle RG (q) et du modèle double couches (q_{n2}), en fonction du coefficient d'absorption, α_2 , pour deux valeurs de la fréquence de modulation. L'amélioration apportée par la considération de l'existence d'une couche (1) d'oxyde sur la couche de silicium est plutôt claire dans la gamme de transparence de l'échantillon. La différence en réponse PA entre les deux modèles simulés est la réponse PA dû à la contribution de la couche d'oxyde du silicium qui ne peut être négligée puisqu'elle donne une meilleure précision dans la détermination du spectre d'absorption de l'échantillon. L'effet de la couche d'oxyde sur la réponse PA augmente avec la fréquence de modulation.

Figure (IV.16) montre une comparaison entre l'amplitude du signal PA normalisé du modèle RG et du modèle double couches pour deux fréquences de modulation. Dans ce cas, on suppose que dans la simulation du modèle double couches, les paramètres de la première couche sont nuls ($L_1 = \alpha_1 = 0$). En éliminant les paramètres liés à la couche (1), on retrouve la même expression donnant (θ) pour le modèle RG de base. C'est pour cette raison que les deux modèles simple et double couches se coïncident dans toute la gamme de coefficient d'absorption du silicium.

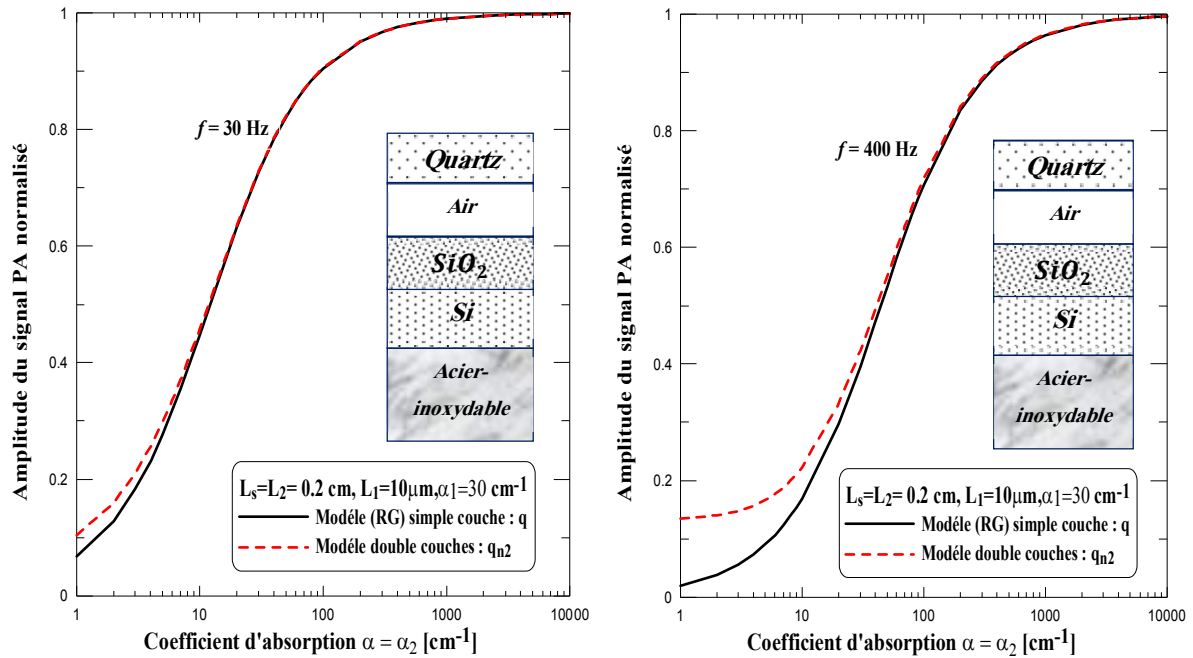


Figure IV-15 : Courbes comparatives montrant l'effet de la couche (1) sur l'amplitude du signal PA normalisé en fonction du coefficient d'absorption pour deux valeurs de la fréquence de modulation.

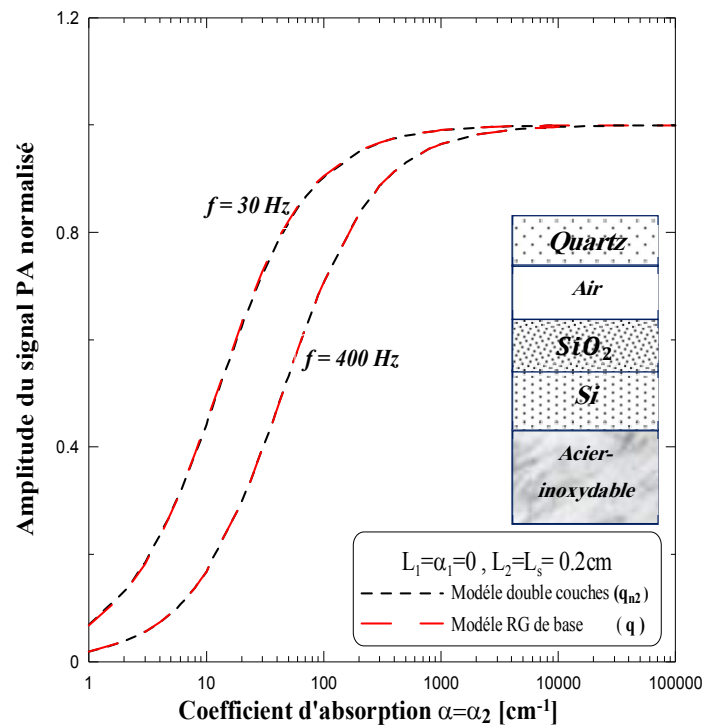


Figure IV-16 : Comparaison entre l'amplitude du signal PA normalisé de modèle RG de base et le modèle double couches pour deux fréquences de modulation.

IV.2.2.4 Comparaison avec le modèle RG avec les réflexions

Figure (IV.17) montre la simulation des trois modèles : le modèle RG, le modèle RG avec les réflexions et le modèle double couches en fonction du coefficient d'absorption, α_2 , pour deux valeurs de la fréquence de modulation. Dans le cas des fréquences de modulation moyennes ($f = 112 \text{ Hz}$), la contribution de la couche (1) d'oxyde est supérieure que celles apportées par les multiples réflexions et ceci tout au long de la gamme de transparence du silicium. Aux faibles fréquences de modulation ($f=30 \text{ Hz}$), l'effet de la couche d'oxyde a diminué et l'effet de la lumière et les multiples réflexions deviennent importants.

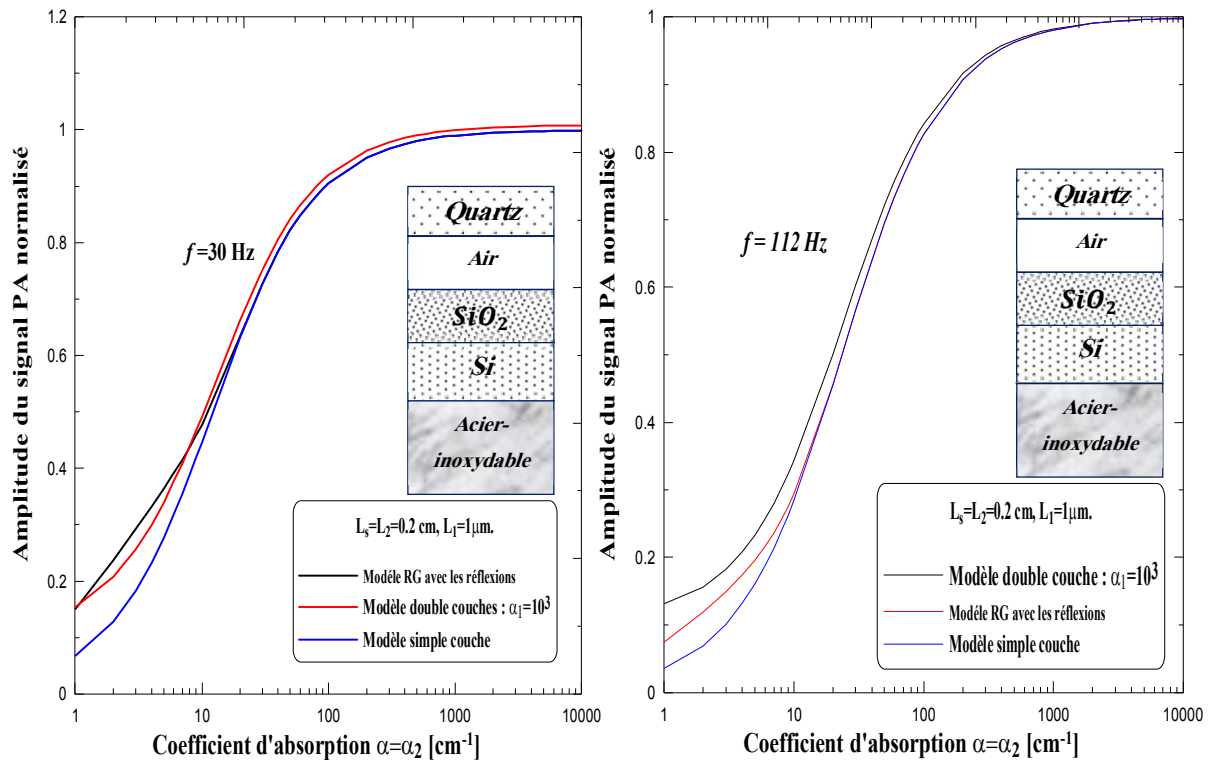


Figure IV-17 : Dépendance de l'amplitude du signal PA normalisé selon les trois modèles : le modèle RG, le modèle RG avec les réflexions et le modèle double couches; pour deux valeurs de la fréquence de modulation. $\alpha_1 = 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Figure (IV.18) illustre la simulation des trois modèles : le modèle RG, le modèle RG avec les réflexions et le modèle double couches en fonction du coefficient d'absorption, α_2 , pour deux valeurs de la fréquence de modulation. Cette fois-ci, on a supposé un coefficient d'absorption de la couche (1) moyen, $\alpha_1 = 100 \text{ cm}^{-1}$. Contrairement au premier cas (

$\alpha_1 = 10^3 \text{ cm}^{-1}$), la contribution de la première couche d'oxyde est moins importante que celle des multiples réflexions pour n'importe quelle valeur de la fréquence de modulation.

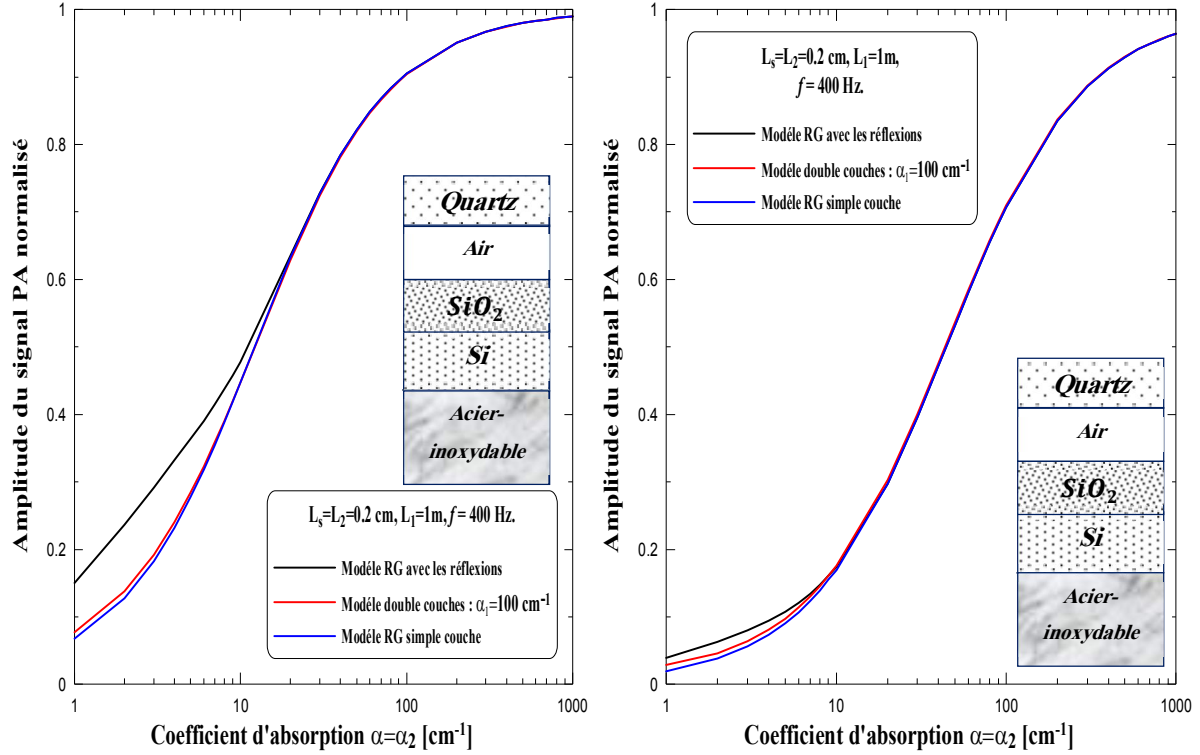


Figure IV-18 : La dépendance de l'amplitude du signal PA normalisé des trois modelées, le modèle RG, le modèle RG avec les réflexions et le modèle double couches à deux valeurs de la fréquence de modulation. $\alpha_1 = 100 \text{ cm}^{-1}$.

IV.3 Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de simulation

Afin de comparer nos résultats de simulation avec ceux trouvés dans la littérature, on a utilisé les résultats expérimentaux obtenus par Prof. Zegadi et ses coéquipiers [55]. Un spectromètre photoacoustique de haute résolution est utilisé dans la région d'énergie des photons de 0.8 à 1,4 eV pour analyser les propriétés optiques d'échantillons du silicium monocristallin à différentes fréquences de modulation entre 25 et 312 Hz. Le système utilisé dans les mesures des spectres PA a été décrit dans le chapitre II. Les échantillons utilisés ont la conductivité électrique de type n, une orientation $\langle 100 \rangle$, une épaisseur $L_s = 400 \mu\text{m}$ et une résistivité dans la gamme : $250 - 500 \Omega\text{cm}$.

IV.3.1.1 Analyse photoacoustique des échantillons du silicium non traités

Figure (IV.19) illustre l'effet du matériau de fond en comparant les spectres d'amplitude PA mesurés à la fréquence de modulation 312 Hz d'un échantillon du silicium monocristallin non traité. Les courbes (a) et (b) ont été obtenues en utilisant la cellule fabriquée en Acier-inoxydable, et les courbes (c) et (d) ont été obtenues en utilisant la cellule en Plexiglas. Les courbes (b) et (d) ont été obtenues avec des échantillons attachés au matériau de fond à l'aide de graisse du silicium.

A cette fréquence, la longueur de diffusion $\mu_s = 300\mu\text{m} < l_s$. Par conséquent, le signal PA doit être indépendant du matériau de fond [41]. Pour un matériau de fond en plexiglas aucune indication claire du bord d'absorption fondamental ne peut être observé dans les spectres mesurés lorsque l'échantillon est fixé ou non à la paroi de la cellule avec la graisse du silicium.

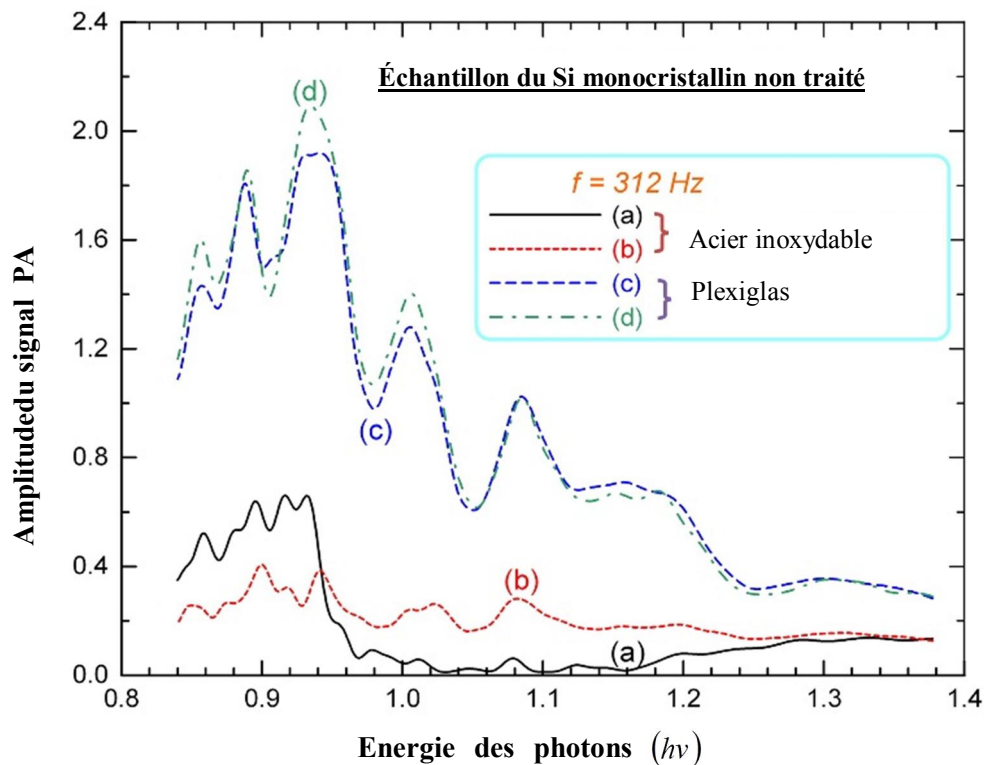


Figure IV-19 : Dépendance spectrale du signal d'amplitude PA mesuré d'un échantillon de silicium monocristallin non traité à la température ambiante à 312Hz.

Dans le cas où le matériau de fond est l'acier inoxydable les spectres sont différents. D'une part, lorsque l'échantillon a été fixé à la paroi de la cellule à l'aide de la graisse du

silicium aucune indication claire du bord d'absorption du silicium n'est observée et le signal enregistré est presque constant sur toute la plage spectrale. D'autre part, lorsque l'échantillon est mis en contact direct avec la paroi de la cellule, le bord d'absorption du silicium est clairement visible dans la gamme de ($1.1 < h\nu < 1.26\text{eV}$). Cela est dû aux multiples réflexions sur les interfaces de l'échantillon dans la gamme de transparence de l'échantillon. On a trouvé dans le chapitre III (Figure III.6) les mêmes résultats qui montrent que l'utilisation d'un matériau de fond très réfléchissant comme l'acier inoxydable permet d'améliorer la réponse PA du système. Cette amélioration est claire aux faibles absorptions. Le comportement de la réponse PA détectée est dû à la composition de l'échantillon de plusieurs couches qui comprennent la couche d'oxyde, la couche du silicium non traité, la graisse du silicium et le matériau de fond, comme le montre la Figure (IV.20).

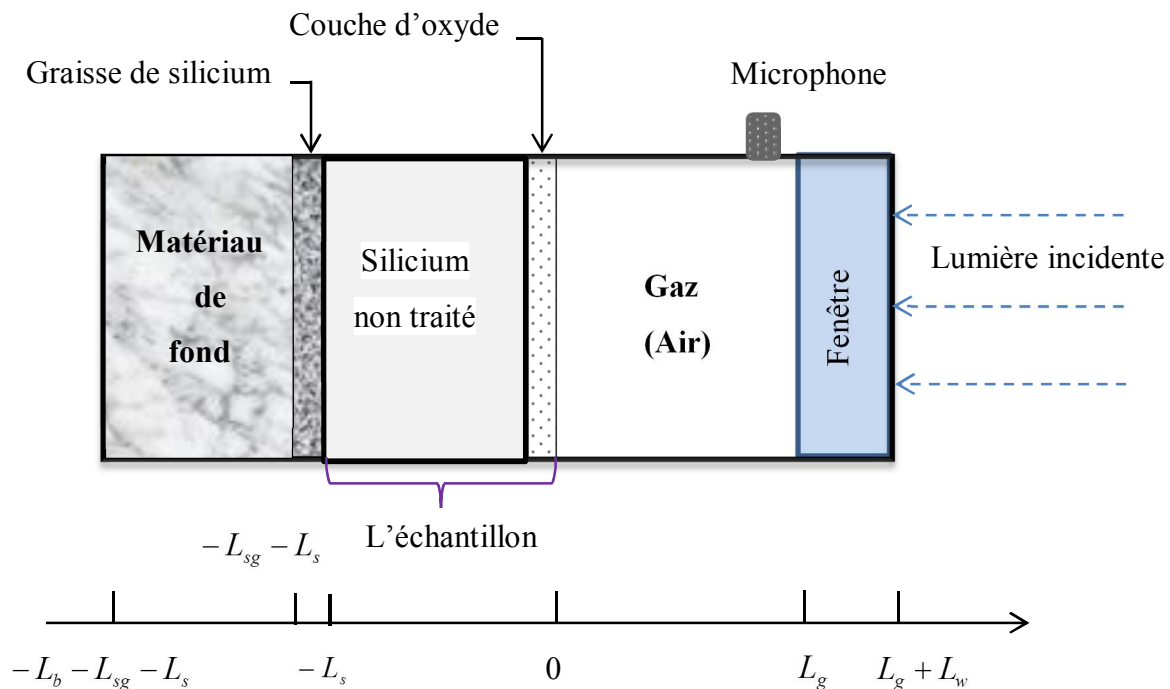


Figure IV-20 : Schéma de la cellule photoacoustique

Figure (IV.21) montre la dépendance spectrale de l'amplitude des signaux PA normalisés mesurés à la température ambiante d'un échantillon du silicium monocristallin non traité en utilisant différentes cellules PA. Les spectres PA sont corrigés par rapport à la distribution spectrale du système optique, le microphone et la cellule en normalisant la réponse photoacoustique de l'échantillon par rapport à celle de la poudre du carbone noir. Ensuite, le

processus de normalisation est effectué par rapport à la valeur maximale de l'amplitude détectée dans chaque courbe.

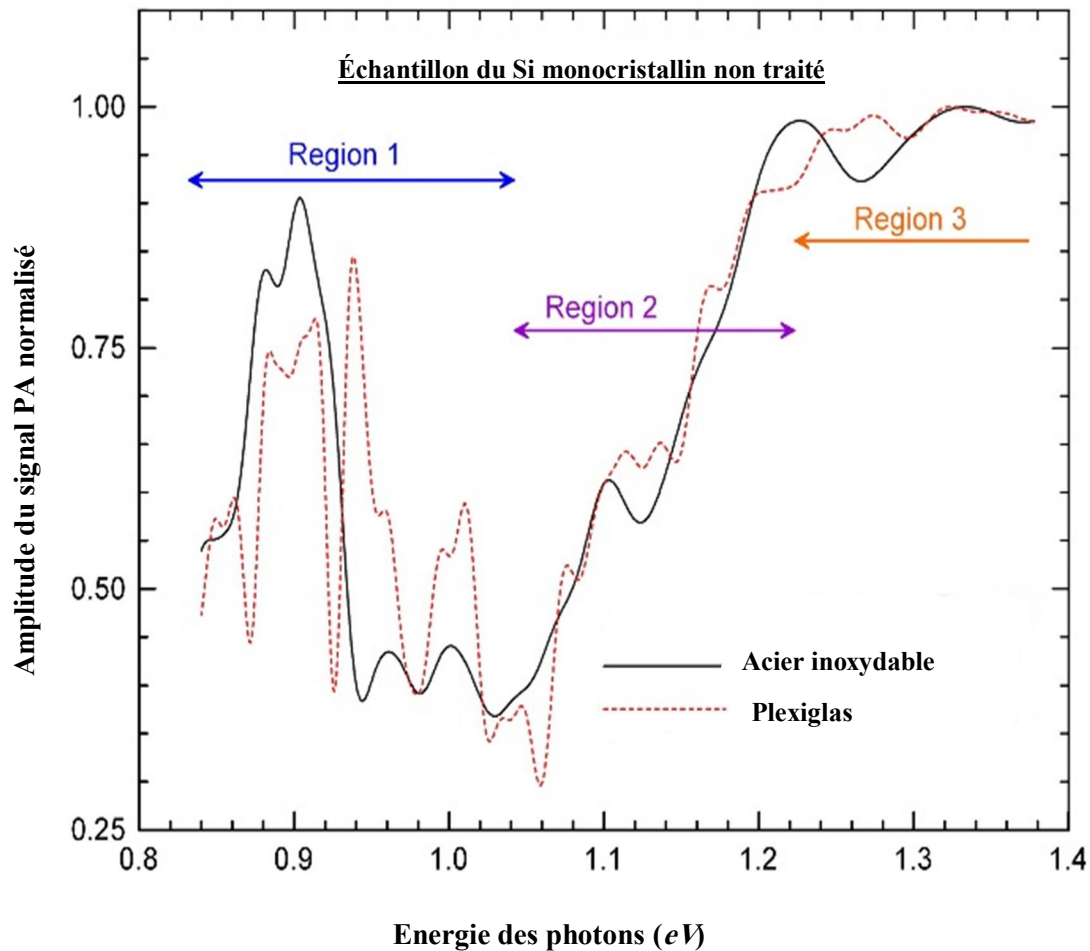


Figure IV-21 : Effet du matériau de fond (plexiglas ou acier inoxydable) sur la dépendance spectrale de l'amplitude du signal PA normalisé mesurée des cristaux de silicium non traité à 70 Hz.

On note que chacun des spectres présentés comprend trois régions distinctes :

- 1- La région de transparence (I) : dans cette région on remarque la présence de plusieurs pics ayant diverses intensités. Les amplitudes des pics dans cette région sont réduites par rapport au niveau du signal détecté dans la région de saturation, qui commence à partir de $h\nu = 1.22\text{eV}$.
- 2- la région du bord fondamental (II) : cette région indique la nature de la transition fondamentale bande à bande (qu'elle soit directe ou indirecte).

3- La région de saturation (III) : c'est la région où le matériau absorbe la lumière à son coefficient d'absorption le plus haut. Ici la réponse PA émane d'une couche très mince proche à la surface de l'échantillon.

Lorsque l'on utilise l'acier inoxydable comme matériau de fond, le signal PA mesuré est beaucoup mieux clair et la queue du spectre d'absorption contient moins de pics. On note également la disparition des pics d'interférence observés précédemment, dans le cas où le matériau de fond est le plexiglass. La réponse PA résultante survient d'un échantillon de deux couches (la couche d'oxyde et du cristal du silicium) dans laquelle la contribution de la chaleur générée par la couche du silicium de l'échantillon est plus importante que celle de la couche d'oxyde.

Figure (IV.22) montre la dépendance spectrale de l'amplitude du signal PA obtenue de cristaux du silicium non traité à différentes fréquences (112, 70 et 25 Hz). Les longueurs de diffusion thermique correspondantes sont 510, 650 et 1090 μm , respectivement, et ils sont toutes supérieures à l'épaisseur de l'échantillon, $\mu_s > L_s$. Ici, les spectres PA sont corrigés par rapport à la distribution spectrale du système optique, le microphone et la cellule en normalisant la réponse photoacoustique de l'échantillon par rapport à celle de la poudre du carbone noir. Ensuite, le processus de normalisation est effectué par rapport à la valeur détectée dans chaque courbes à $h\nu = 1.2eV$.

À 112Hz, μ_s est de l'ordre de L_s et la distribution spectrale de l'amplitude du signal PA est similaire à celle mesurée à 312Hz dans laquelle la contribution maximale est originaire de la couche d'oxyde. La lumière et les réflexions thermiques aux interfaces de l'échantillon jouent un rôle mineur. Lorsque la fréquence de modulation est réduite, l'effet de la couche d'oxyde est diminué et l'effet de la lumière et les réflexions thermiques deviennent importantes. Ce résultat expérimental est en accord avec les résultats de simulation, Figure(IV.7) et (IV.17), où on a trouvé que la contribution de la couche d'oxyde du silicium a augmenté avec la fréquence de modulation.

Le bord fondamental du silicium est clairement observé dans la région spectrale $1 < h\nu < 1.2eV$ lorsque la fréquence de modulation diminue. Les amplitudes des pics détectés dans la queue du spectre d'absorption, à $h\nu < 1eV$, sont réduites et ceci avec la diminution de la fréquence de modulation.

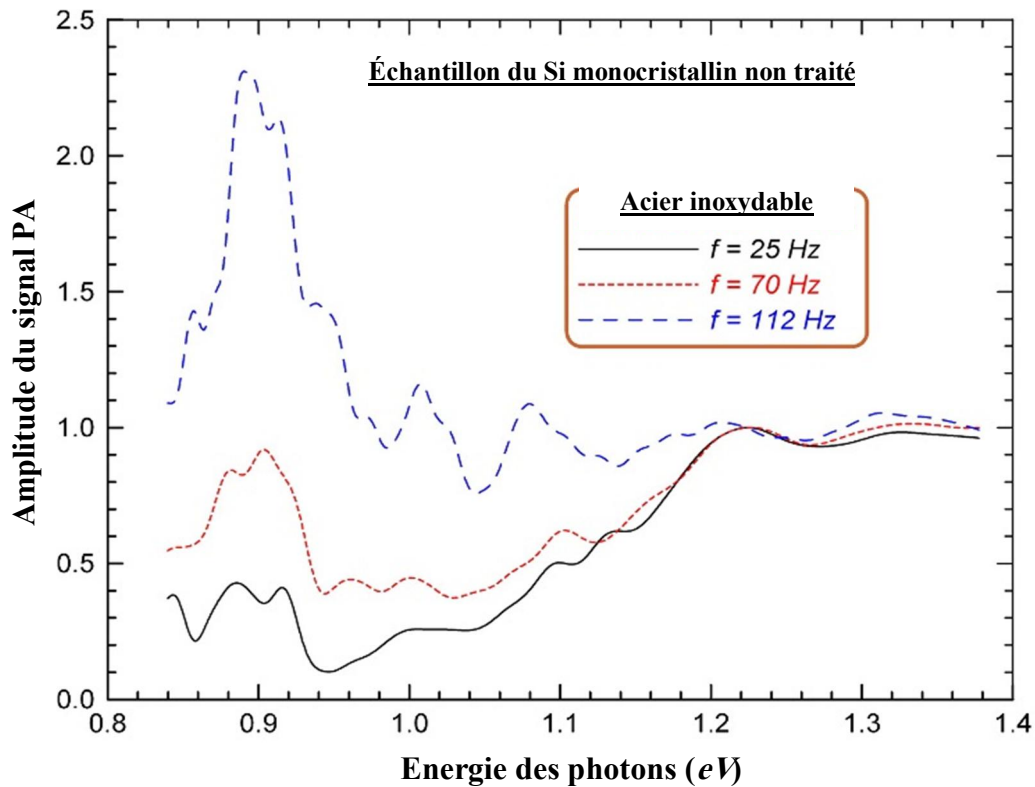


Figure IV-22 : Effet de la fréquence de modulation sur la distribution spectrale de l'amplitude du signal PA mesurée de cristaux du silicium monocristallin non traité.

IV.3.1.2 Effet du traitement chimique de surface sur la réponse PA

La procédure de traitement chimique de la surface du silicium monocristallin est utilisée pour enlever la couche d'oxyde du silicium, ainsi que les contaminations qui résultent de la manipulation et de stockage. Une solution diluée d'acide fluorhydrique (5% HF) a été utilisée pour enlever SiO_x de la surface de l'échantillon. La procédure est la suivante:

- Rinçage du l'échantillon à l'eau dé-ionisée : pour enlever les contaminations résultant de la manipulation,
- Nettoyage dans le HF dilué à 5% : pour différentes périodes de temps,
- Ré-rinçage du l'échantillon à l'eau dé-ionisée : pour éliminer tous les contaminants restants.

Figure (IV.23) illustre la sensibilité de la méthode spectroscopique de photoacoustique, au changement de la surface d'un échantillon de silicium monocristallin ayant subi un traitement chimique pour différentes périodes de temps (10, 20 et 30 sec). Tous les spectres ont été mesurés à 70 Hz. Comme la durée de traitement accroît, on remarque une chute dans le minimum de l'amplitude du signal PA jusqu'à ce qu'il se rapproche de zéro, et on remarque la

disparition des pics d'impuretés et les épaules qui sont dues à la couche d'oxyde et d'autres contaminants. Le pic à environ $h\nu = 0.9\text{eV}$ et l'épaule à $h\nu = 1.125\text{eV}$ sont les seules caractéristiques spectrales distinctes restantes. Le pic est une caractéristique d'un niveau de défaut non-radiatif. Il est à noter que tous les changements qui ont eu lieu dans les spectres d'amplitude du signal PA des monocristaux du silicium avant et après le processus de traitement chimique se sont produits dans la queue d'absorption et près du bord fondamental. Toutefois, aucun changement significatif n'a été remarqué dans la région de saturation du silicium, c'est à dire à $h\nu \geq 1.2\text{eV}$. On a trouvé par la simulation du signal normalisé du modèle double couches, (Figure IV.14) que la réponse PA diminue avec la diminution de l'épaisseur de la couche (1) et que l'influence de la première couche sur la réponse PA est importante dans le cas où l'échantillon est presque transparent, ceci montre un bon accord avec les résultats expérimentaux, illustrés dans la Figure (IV.23). D'après ce qu'on a trouvé dans le chapitre II, Figure (II.11), le comportement de la réponse PA illustré dans la Figure (IV.23) peut être expliqué aussi par le fait que la procédure de traitement chimique diminue la vitesse de recombinaison de la surface (s) de l'échantillon ce qui diminue l'amplitude du signal PA.

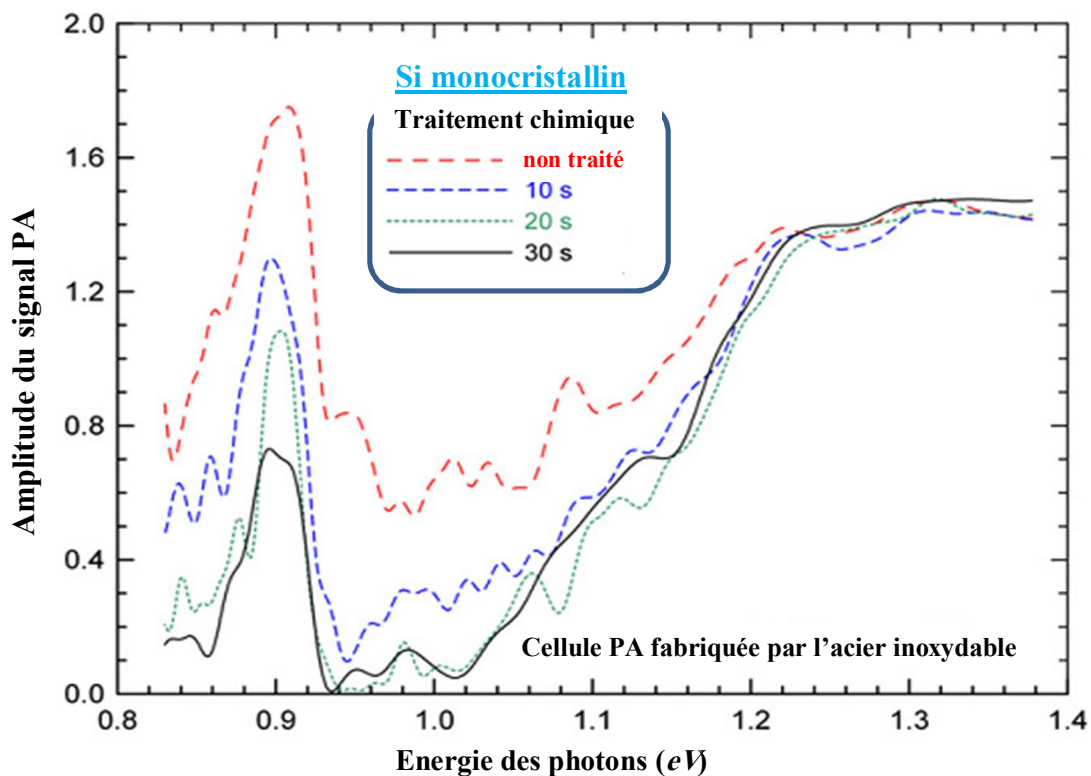


Figure IV-23 : La dépendance spectrale de l'amplitude du signal PA mesurée à 70 Hz des monocristaux de silicium qui ont subi un traitement chimique dans une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF 5%) pour différentes périodes de temps.

IV.4 Détermination du coefficient d'absorption de la première couche

Afin de pouvoir déterminer le spectre d'absorption de la première couche d'un échantillon semiconducteur composé de deux couches à partir d'un spectre PA on doit suivre la procédure suivante :

- 1- Mesure du spectre d'amplitude du signal PA normalisé, $q_{2i}(E_i)$, de l'échantillon à double couches à différentes longueurs d'ondes.
- 2- Elimination de la couche (1) par traitement chimique.
- 3- Mesure de spectre d'amplitude du signal PA normalisé, $q_{1i}(E_i)$, de la couche (2).
- 4- Résolution de l'équation (IV.24) pour chaque valeur de E_i pour trouver le coefficient d'absorption de la couche (2), α_2 , en utilisant l'algorithme suivant :

$$q(\alpha) = q_{1i}(E_i) - q_0 \frac{\sqrt{a}}{1 - RR_b e^{-2xy}} \sqrt{1 + 2AR_b + BR_b^2} = 0 \quad (\text{IV-24})$$

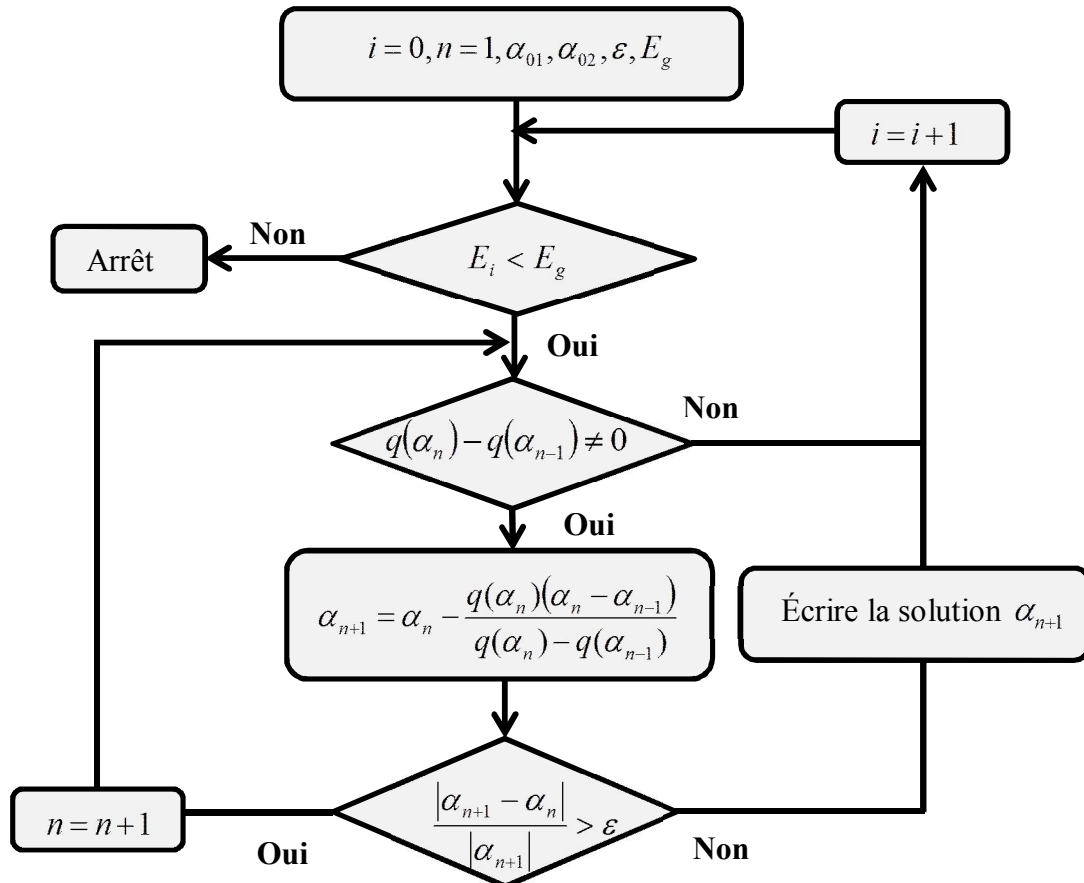


Figure IV-24 : Algorithme de calcul du coefficient d'absorption α_2 .

On associe pour chaque valeur de l'énergie ($h\nu$) de la lumière incidente un nombre i . Les dépendances spectrales du coefficient d'absorption sont déterminées dans la gamme des régions ($E_i < E_g$) (à la limite du bord fondamental).

On définit les paramètres suivants :

α_{01} et α_{02} : sont les valeurs initiales le plus près possible du coefficient d'absorption recherché.

ε : Le critère d'arrêt.

E_g : L'énergie de gap de la couche (2).

E_i : L'énergie de la lumière incidente.

i et n : nombres entiers.

$q_{li}(E_i)$: La valeur mesurée de l'amplitude du signal PA normalisé de la couche (2) à l'énergie E_i lorsque la couche (1) est éliminée.

- 5- Finalement, on détermine le coefficient d'absorption de la couche (1) en résolvant l'équation suivante pour chaque valeur de E_i :

$$q(\alpha) = q_{2i}(E_i) - q_{02}\sqrt{1 + A_2} = 0 \quad (\text{IV-25})$$

q_{2i} : est la valeur mesurée de l'amplitude du signal PA normalisé de l'échantillon à double couches à l'énergie E_i lorsque la couche (2) est éliminée. Ce qui nous amène à utiliser l'algorithme décrit précédemment pour résoudre cette équation.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé une expression du signal PA normalisé qui décrit l'effet photoacoustique émanant d'échantillons composés de deux couches. Le signal PA obtenu, dans ce cas, dépend de deux coefficients d'absorption. Une étude comparative entre ce signal et les signaux obtenus à partir des autres modèles théoriques, qui décrivent l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs, est effectuée. Les résultats obtenus par simulation sont comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par Prof. Zegadi et ses coéquipiers [55]. Finalement, on a donné une procédure permettant la détermination du coefficient d'absorption de l'une des couches d'un échantillon semiconducteur à deux couches.

Conclusion générale

La spectroscopie de photoacoustique (PAS) est devenue une technique très prometteuse et fiable dans l'étude des propriétés optiques et thermiques des matériaux. Cette méthode peut être appliquée dans la caractérisation des matériaux dans différents domaines (Electronique, Mécanique, Physique, Chimie, Biologie, Médecine, etc...). Son potentiel, comme moyen de recherche, est sans limites. Le principal avantage de la PAS est sa capacité d'obtenir des informations d'absorption en profondeur dans l'échantillon.

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier l'effet photoacoustique émanant des échantillons solides composés de deux couches. L'extraction du coefficient d'absorption de l'une des couches de l'échantillon fait partie de notre travail. Un modèle théorique a été développé dans ce sens qui donne la relation de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé des échantillons à deux couches. Ce dernier est utilisé dans l'interprétation des mesures pratiques utilisant la technique spectroscopique de photoacoustique comme méthode de mesure. Le silicium monocristallin a été utilisé comme matériau d'étude vu son application dans l'industrie électronique.

Dans un premier temps, nous avons donné un rappel sur les propriétés physiques du silicium et entre autres ses méthodes de préparation.

En un deuxième temps, nous avons fait la synthèse des différents modèles théoriques sur l'effet photoacoustique dans les solides existant dans la littérature, et nous avons choisi le modèle le plus approprié pour l'interprétation des spectres PA obtenus en pratique.

En un troisième temps, nous avons étudié l'effet des multiples réflexions qui peuvent avoir lieu aux interfaces de l'échantillon sur le signal PA en se basant sur le modèle RG de base. Nous avons montré le rôle important du matériau de fond d'une cellule photoacoustique dans un système PA. Nous avons décrit comment mesurer l'absorption d'un échantillon constitué d'une seule couche en tenant en compte des multiples réflexions, à partir de son spectre d'absorption.

En un quatrième temps, nous avons développé des relations mathématiques qui expriment le signal photoacoustique normalisé d'amplitude en fonction du coefficient d'absorption de la première et la deuxième couche d'un semiconducteur constitué de deux couches. Nous avons ensuite comparé les résultats de simulation obtenus avec ceux expérimentaux trouvés dans la littérature. Les résultats de simulation montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux. Finalement, nous avons donné une procédure qui aide dans la détermination

du coefficient d'absorption de la première couche d'un échantillon solide composé de deux couches à partir des mesures spectrales de l'amplitude du signal photoacoustique.

En perspectives :

- Introduire les multiples réflexions dans l'analyse de modèle double couches.
- Introduire les paramètres de transport des semiconducteurs.

Bibliographie

- [1] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Wiley, 2002.
 - [2] S. Basu, *Crystalline Silicon Properties and Uses*, Rijeka (Croatia), In Tech, 2011.
 - [3] B. B. Nadia, *Propriétés Physiques des Semiconducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des Cellules Solaires à Base de Si et SiGe*, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2006.
 - [4] A. Benmeddour, *Etude et Simulations Numériques des Contraintes Thermomécaniques dans le Silicium Photovoltaïque*, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
 - [5] L. Pidol, *Scintillateurs Denses set Rapides pour la Détection de Rayonnement Gama Monocristaux à Base de Silicates de Lutécium Dopés*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
 - [6] L. Gheorghe, *Les Oxoborates non Linéaires : Croissance Cristalline et Propriétés Optiques*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
 - [7] H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 5 éd, Paris, Dunod, 2001.
 - [8] S.M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3 éd, New Jersey, Wiley, 2007.
 - [9] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, 7 éd, Paris, Dunod, 1998.
 - [10] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2 éd, New York, Wiley, 1981.
 - [11] H. Ibach and H. Luth, *Solid-State Physics*, 4 éd, Springer, 2009.
 - [12] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 6 éd, Paris, Dunod, 2009.
 - [13] http://iramis.cea.fr/spcsi/cbarreau/physique_du_solide/pages/electrons.htm(accès le 14 août 2011).
 - [14] S.S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, 2 éd, New York, Springer, 2006.
 - [15] D.A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, 3 éd, New York, Mc Graw-Hill, 2003.
 - [16] G.S. May and S.M. Sze, *Fundamentals of Semiconductor Fabrication*, Wiley, 2003.
 - [17] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, London, INSPEC, 1999.
-

- [18] D. Redfield and R. H. Bube, *Photoinduced Defects in Semiconductors*, Cambridge University Press, 1996.
 - [19] G.D. Watkins, Mater. Sci. Semicond. Proc. 03 (2000) 227-235.
 - [20] G. D. Watkins, Phys. Stat. Sol. 186 (2001) 167–176.
 - [21] H. R. Philipp and E. A. Taft, Phys. Rev. **20** (1960) 37-38.
 - [22] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, New York, Dover, 1971.
 - [23] M. Toulemonde, R. Heddache et S. De Unamuno, *Un modèle thermodynamique pour le recuit par laser pulsé*, Strasbourg (France), 1983. CRN/CPR 83-18.
 - [24] S. De Unamuno and E. Fogarassy, Appl. Surf. Sci. 36 (1989) 1-11.
 - [25] E. Fogarassy, dans, *Energy Beam Solid Interactions and Transient Thermal Processing*, édité par V.T. NGUYEN et A.G. CULLIS (Les Editions de Physique), (1985) 153.
 - [26] T.I. Kamins, *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits and Displays*, 2 éd, Kluwer Academic Publishers, 1998.
 - [27] J.J. Hall, Phys. Rev. **161** (1967) 756–761.
 - [28] D. Mathiot, Dopage et Diffusion dans le Silicium, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes, [COURS DEA], France.
 - [29] A. Vapaille and R. Castagné, *Dispositifs et Circuits Intégrés Semiconducteurs*, Paris, Dunod, 1990.
 - [30] M. Benabid, *Analyse de l'Effet de Recuit dans l'Air sur les Propriétés Photoacoustiques du Semiconducteur CuInSe₂*, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2010.
 - [31] K.T.R. Reddy, M.A. Slifkin and A.M. Weiss, Opt. Mater. **16** (2001) 87-91.
 - [32] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. **47** (1976) 64-69.
 - [33] P. Korpiun, in *Photoacoustic Effect: Principles and Application*, E. Luscher, P. Korpiun, H.J. Coufal and R. Tilgner Eds, Vieweg, Braunschweig, (1984) 40-51.
 - [34] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, Phys. Stat. Sol. (b) **120** (1983) 471-480.
 - [35] A.C. Tam, Rev. Mod. Phys. **58** (1986) 381 - 431.
 - [36] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, Rev. Sci. Instrum. **65** (1994) 2238-2243.
 - [37] M. Malinski and L. Chrobak, Opto-Electron. Rev. **18** (2010) 190-196.
 - [38] N. Boussis, *Etude et Caractérisation des Propriétés Photoacoustiques de la Poudre du Semiconducteur CuInSe₂*, Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas-Sétif, 2008.
 - [39] A. Zegadi, *Photoacoustic Study of CuInSe₂ Single Crystals*, These de PhD, University of Salford (Grande Bretagne), 1993.
-

- [40] M. Malinski and L. Chrobak, *Opto-Electron. Rev.* **19** (2011) 46-50.
 - [41] S. Hadji, *Analyse des Défauts Profonds dans le CuInSe₂ à l'Aide des Techniques PAS, PC, DLTS et MCTS*, Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas-Sétif, 2009.
 - [42] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* **28** (1993) 73-82.
 - [43] M. Malinski, L. Chrobak, J. Zakrzewski, and K. Strzalkowski, *Opto-Electron. Rev.* **19** (2011) 44-49.
 - [44] H.K. Michaelian, *Photoacoustic Infrared Spectroscopy*, New Jersey, Wiley, 2003, Vol. 159.
 - [45] F.A. McDonald and G.C. Wetsel, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 2313-2322.
 - [46] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Cryst. Res. Technol.* **28** (1993) 83-88.
 - [47] J. Fesquet, B. Girault and M.D.M. Razafindrandriatsimaniry, *Appl. Opt.* **23** (1984) 2784-2787.
 - [48] I.N. Bandeira, H. Closs and C.C. Ghizoni, *J. Photoacoustics*. **1** (1982) 275-290.
 - [49] L. C. Miranda, *Appl. Opt.* **21**(1982) 2923-2928.
 - [50] Y. Fujii, A. Moritani and J. Nakai, *Jap. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 361-367.
 - [51] S. Lamèche, *Application en spectrométrie photoacoustique*, Mémoire d'Ingénieur, Département d'Electronique, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2001.
 - [52] M. A. Afromowitz, P. S. Yeh and S. Yee, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 209-211.
 - [53] M. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 835-842.
 - [54] A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4477-4486.
 - [55] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi et A. Zouaoui, *J. Lumin.* **132** (2012) 305–312.
-

ANNEXE N°1

Propriétés de certains matériaux utilisés dans la Simulation : [8,29,30]

Matériau	Conductivité thermique κ [$W / m.K$]	Densité ρ [kg / m^3]	Capacité de chaleur spécifique C_s [J / kgK]
<i>Si</i>	156	2329	713
<i>SiO₂</i>	1.4	2270	1000
<i>CuInSe₂</i>	8.6	5770	294
<i>Air</i>	0.0258	1.19	1000
<i>Acier inoxydable</i>	13.8	7500	503
<i>Plexi glas</i>	0.188	1190	1466
<i>Aluminium</i>	237	2700	900

ANNEXE N°2

Détermination du signal PA normalisé q_{n1} :

Dans la première étape on va calculer le module du signal PA. L'expression de θ est la suivante :

$$\theta = \frac{I_0}{2\kappa_1 C} \left[\frac{\alpha_1}{(\alpha_1^2 - \sigma_1^2)} fn1(\alpha_1) + \frac{2\alpha_2}{(\alpha_2^2 - \sigma_2^2)} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \exp(-\alpha_1 L_1) fn2(\alpha_2) \right] \quad (1)$$

où :

$$\begin{aligned} fn1(\alpha_1) = & (r_1 - 1)(b_1 + 1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) - (r_1 + 1)(b_1 + 1)(b_2 - 1) \exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] \\ & + (r_1 - 1)(b_1 - 1)(b_2 - 1) \exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) - (r_1 + 1)(b_1 - 1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1) \\ & - 2 \exp(-\alpha_1 L_1) [(r_1 - b_1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_2 L_2) - (r_1 + b_1)(b_2 - 1) \exp(-\sigma_2 L_2)] \end{aligned}$$

$$fn2(\alpha_2) = (r_2 - 1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_2 L_2) - (r_2 + 1)(b_2 - 1) \exp(-\sigma_2 L_2) + 2(b_2 - r_2) \exp(-\alpha_2 L_2)$$

et

$$\begin{aligned} C = & (g + 1)(b_1 + 1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) - (g - 1)(b_1 + 1)(b_2 - 1) \exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] \\ & + (g + 1)(b_1 - 1)(b_2 - 1) \exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) - (g - 1)(b_1 - 1)(b_2 + 1) \exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1) \end{aligned}$$

Afin de donner une forme simple à l'équation (1), on introduit les fonctions complexes suivantes T_i et B_i ($i=1$ à 9) qui sont données par :

$$\begin{aligned} T_1 &= (r_1 - 1)B_1 \exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) , & B_1 &= (b_1 + 1)(b_2 + 1) \\ T_2 &= (r_1 + 1)B_2 \exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1) , & B_2 &= (1 - b_1)(b_2 + 1) \\ T_3 &= (r_1 - 1)B_3 \exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) , & B_3 &= (b_1 - 1)(b_2 - 1) \\ T_4 &= (r_1 + 1) \exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] , & B_4 &= (b_1 + 1)(b_2 - 1) \\ T_5 &= 2(b_1 - r_1)B_5 \exp(-\alpha_1 L_1) \exp(\sigma_2 L_2) , & B_5 &= (b_2 + 1) \\ T_6 &= 2(r_1 + b_1)B_6 \exp(-\alpha_1 L_1) \exp(-\sigma_2 L_2) , & B_6 &= (b_2 - 1) \\ fn1(\alpha_1) &= T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_7 &= (r_2 - 1)B_7 \exp(\sigma_2 L_2) & B_7 &= (b_2 + 1) \\
 T_8 &= (r_2 + 1)B_8 \exp(-\sigma_2 L_2) & B_8 &= (1 - b_2) \\
 T_9 &= 2(b_2 - r_2) \exp(-\alpha_2 L_2) & B_9 &= 1 \\
 \text{fn2}(\alpha_2) &= T_7 + T_8 + T_9
 \end{aligned}$$

En posant : $x_1 = \alpha_1 \mu_{s_1}$, $x_2 = \alpha_2 \mu_{s_2}$, $y_1 = L_1 a_1$ et $y_2 = L_2 a_2$ la relation (1) devient :

$$\theta = \frac{I_0}{2\kappa_1 C} \frac{N_1(x_1^3 + 2jx_1)(T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6) + N_2(x_2^3 + 2jx_2)(T_7 + T_8 + T_9)}{(x_1^4 + 4)(x_2^4 + 4)} \quad (2)$$

où : $N_1 = \mu_{s_1}(4 + x_1^4)$ et $N_2 = 2\mu_{s_2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1}(4 + x_1^4) \exp(-x_1 y_1)$

Les fonctions complexes T_i devient T'_i qui sont donné par :

$$\begin{aligned}
 T'_1 &= T_1 N_1(x_1^3 + 2jx_1), & T'_2 &= T_2 N_1(x_1^3 + 2jx_1), & T'_3 &= T_3 N_1(x_1^3 + 2jx_1), \\
 T'_4 &= T_4 N_1(x_1^3 + 2jx_1), & T'_5 &= T_5 N_1(x_1^3 + 2jx_1), & T'_6 &= T_6 N_1(x_1^3 + 2jx_1), \\
 T'_7 &= T_7 N_2(x_2^3 + 2jx_2), & T'_8 &= T_8 N_2(x_2^3 + 2jx_2) \text{ et } T'_9 = T_9 N_2(x_2^3 + 2jx_2).
 \end{aligned}$$

Chaque fonction complexe T'_i (i varie de 1 à 9) a une partie réelle R_i et une partie imaginaire Z_i . T'_i peut-être écrite comme suit : $T'_i = R_i + jZ_i$. Donc la relation (1) est simplifiée encore une fois et elle devient :

$$\theta = \frac{I_0}{2\kappa_1 C} \frac{\left\{ \sum_{i=1}^9 R_i \right\} + j \left\{ \sum_{i=1}^9 Z_i \right\}}{(x_1^4 + 4)(x_2^4 + 4)} \quad (3)$$

Le module de θ est :

$$|\theta| = \frac{I_0}{2\kappa_1 |C|} \frac{\sqrt{\left\{ \sum_{i=1}^9 R_i \right\}^2 + \left\{ \sum_{i=1}^9 Z_i \right\}^2}}{(x_1^4 + 4)(x_2^4 + 4)} \quad (4)$$

Les fonctions R_i et Z_i sont données comme suit :

$$R_1 = \frac{N_1 B_1}{2} e^{(y^+)} \{f_1 \cos(y^+) + f_2 \sin(y^+)\} \quad Z_1 = \frac{N_1 B_1}{2} e^{(y^+)} \{-f_2 \cos(y^+) + f_1 \sin(y^+)\}$$

$$\begin{aligned}
 R_2 &= \frac{N_1 B_2}{2} e^{(-y^-)} \{f_3 \cos(y^-) - f_4 \sin(y^-)\} & Z_2 &= \frac{N_1 B_2}{2} e^{(y^-)} \{-f_4 \cos(y^-) - f_3 \sin(y^-)\} \\
 R_3 &= \frac{N_1 B_3}{2} e^{(y^-)} \{f_1 \cos(y^-) + f_2 \sin(y^-)\} & Z_3 &= \frac{N_1 B_3}{2} e^{(y^-)} \{-f_2 \cos(y^-) + f_1 \sin(y^-)\} \\
 R_4 &= \frac{N_1 B_4}{2} e^{(-y^+)} \{f_3 \cos(y^+) - f_4 \sin(y^+)\} & Z_4 &= \frac{N_1 B_4}{2} e^{(-y^+)} \{-f_4 \cos(y^+) - f_3 \sin(y^+)\} \\
 R_5 &= N_1 B_5 e^{(y_2 - x_1 y_1)} \{f_5 \cos(y_2) + f_6 \sin(y_2)\} & Z_5 &= N_1 B_5 e^{(y_2 - x_1 y_1)} \{-f_6 \cos(y_2) + f_5 \sin(y_2)\} \\
 R_6 &= N_1 B_6 e^{-(y_2 + x_1 y_1)} \{f_7 \cos(y_2) + f_8 \sin(y_2)\} & Z_6 &= N_1 B_6 e^{(y_2 + x_1 y_1)} \{f_8 \cos(y_2) - f_7 \sin(y_2)\} \\
 R_7 &= \frac{N_2 B_7}{2} e^{(y_2)} \{g_1 \cos(y_2) + g_2 \sin(y_2)\} & Z_7 &= \frac{N_2 B_7}{2} e^{(y_2)} \{-g_2 \cos(y_2) + g_1 \sin(y_2)\} \\
 R_8 &= \frac{N_2 B_8}{2} e^{(-y_2)} \{g_3 \cos(y_2) + g_4 \sin(y_2)\} & Z_8 &= \frac{N_2 B_8}{2} e^{(-y_2)} \{g_4 \cos(y_2) - g_3 \sin(y_2)\} \\
 R_9 &= N_2 g_5 e^{(x_2 y_2)} & Z_9 &= N_2 g_6 e^{(x_2 y_2)}
 \end{aligned}$$

où : $y^+ = y_1 + y_2$, $y^- = y_1 - y_2$, $f_7(x_1, b_1) = x_1^4 + 2b_1 x_1^3 + 2x_1^2$, $f_8(x_1, b_1) = -x_1^4 + 2x_1^2 + 4b_1 x_1$ Les fonctions f et g sont calculées à partir les fonctions f_7 et f_8 comme suit :

$$\begin{aligned}
 f_5(x_1, b_1) &= -f_7(-x_1, b_1), & f_3(x_1) &= f_7(x_1, b_1 = 1), & f_1(x_1) &= f_3(-x_1), \\
 f_4(x_1) &= -f_8(x_1, b_1 = 1), & f_2(x_1) &= f_4(-x_1), & f_6(x_1, b_1) &= f_8(-x_1, b_1), \\
 g_1(x_2) &= f_1(x_2), & g_3(x_2) &= f_3(x_2), & g_5(x_2, b_2) &= f_5(x_2, b_2), \\
 g_2(x_2) &= f_2(x_2), & g_4(x_2) &= -f_4(x_2), & g_6(x_2, b_2) &= -f_6(x_2, b_2),
 \end{aligned}$$

En remplaçant les fonctions Z_i et R_i dans l'équation (4) on trouve l'expression finale de θ comme suit :

$$|\theta| = \frac{I_0}{2\kappa_1 |C|} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} q_i}{(x_1^4 + 4)^2 (x_2^4 + 4)^2}} \quad (5)$$

Les fonctions réelles q_i sont données comme suit :

$$\begin{aligned}
 q_1 &= \frac{N_1^2}{4} F_{01} \{2B_1 B_3 e^{2y_1} \cos(2y) + B_1^2 e^{2y^+} + B_3^2 e^{2y^-}\} \\
 q_2 &= F_{02} \frac{N_1^2}{4} \{2B_2 B_4 e^{-2y_1} \cos(2y_2) + B_4^2 e^{-2y^+} + B_2^2 e^{-2y^-}\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_3 &= F_{03} \left(\frac{N_1^2}{2} \right) \left\{ (B_1 B_2 e^{2y_2} + B_3 B_4 e^{-2y_2}) \cos(2y_1) + B_1 B_4 (2 \cos^2(y^+) - 1) + B_2 B_3 (2 \cos^2(y^-) - 1) \right\} \\
q_4 &= F_{04} \left(\frac{N_1^2}{2} \right) \left\{ (B_1 B_2 e^{2y_2} + B_3 B_4 e^{-2y_2}) \sin(2y_1) + B_1 B_4 \sin(2y^+) + B_2 B_3 \sin(2y^-) \right\} \\
q_5 &= N_1^2 B_5 e^{y_1} \left\{ B_1 e^{2y_2} [F_1 \cos(y_1) + F_2 \sin(y_2)] + B_3 [F_1 \cos(y_1 - 2y_2) + F_2 \sin(y_1 - 2y_2)] \right\} e^{-x_1 y_1} \\
q_6 &= N_1^2 B_5 e^{-y_1} \left\{ B_2 e^{2y_2} [F_3 \cos(y_1) + F_4 \sin(y_1)] + B_4 [F_3 \cos(y_1 + 2y_2) + F_4 \sin(y_1 + 2y_2)] \right\} e^{-x_1 y_1} \\
q_7 &= N_1^2 \left\{ B_5 [B_3 F_{39} e^{2y_2} + 2 B_6 [F_5 (2 \cos^2(y_2) - 1) + F_6 \sin(2y_2)]] + B_6^2 F_{16} e^{-2y_2} \right\} e^{-2x_1 y_1} \\
q_8 &= N_1^2 B_6 e^{y_1} \left\{ B_1 [F_{12} \cos(y_1 + 2y_2) + F_{13} \sin(y_2 + 2y_2)] + B_3 e^{-2y_2} [F_{12} \cos(y_1) + F_{13} \sin(y_1)] \right\} e^{-x_1 y_1} \\
q_9 &= N_1^2 B_6 e^{-y_1} \left\{ B_2 [F_{14} \cos(y_1 - 2y_2) - F_{15} \sin(y_1 - 2y_2)] + B_4 e^{-2y_2} [F_{14} \cos(y_1) - F_{15} \sin(y_1)] \right\} e^{-x_1 y_1} \\
q_{10} &= \left(\frac{N_2^2}{4} \right) \left\{ B_7^2 e^{2y_2} G_{01} + B_8^2 G_{02} e^{-2y_2} + 2 B_7 B_8 [G_{03} (2 \cos^2(y_2) - 1) + G_{04} \sin(2y_2)] \right\} \\
q_{11} &= N_1 N_2 B_5 \left\{ B_7 F_7 e^{2y_2} + B_8 [F_8 (2 \cos^2(y_2) - 1) + F_9 \sin(2y_2)] \right\} e^{-x_1 y_1} \\
q_{12} &= N_1 N_2 B_6 \left\{ B_8 F_{19} e^{-2y_2} + B_7 [F_{17} (2 \cos^2(y_2) - 1) + F_{18} \sin(2y_2)] \right\} e^{-x_1 y_1} \\
q_{13} &= \left(\frac{N_1 N_2 B_1}{2} \right) e^{y_1} \left\{ B_7 [F_{31} \cos(y_1) + F_{32} \sin(y_1)] e^{2y_2} + B_8 [F_{33} \cos(y_1 + 2y_2) + F_{34} \sin(y_1 + 2y_2)] \right\} \\
q_{14} &= \left(\frac{N_1 N_2 B_2}{2} \right) e^{-y_1} \left\{ B_7 [F_{35} \cos(y_1) + F_{36} \sin(y_1)] e^{2y_2} + B_8 [F_{37} \cos(y_1 - 2y_2) - F_{38} \sin(y_1 - 2y_2)] \right\} \\
q_{15} &= \left(\frac{N_1 N_2 B_3}{2} \right) e^{y_1} \left\{ B_7 [F_{31} \cos(y_1 - 2y_2) + F_{32} \sin(y_1 - 2y_2)] + B_8 e^{-2y_2} [F_{33} \cos(y_1) + F_{34} \sin(y_1)] \right\} \\
q_{16} &= \left(\frac{N_1 N_2 B_4}{2} \right) e^{-y_1} \left\{ B_7 [F_{35} \cos(y_1 + 2y_2) + F_{36} \sin(y_1 + 2y_2)] + B_8 e^{-2y_2} [F_{37} \cos(y_1) - F_{38} \sin(y_1)] \right\} \\
q_{17} &= N_1 N_2 \left\{ B_1 e^{y^+} [F_{22} \cos(y^+) + F_{23} \sin(y^+)] + B_2 e^{-y^-} [F_{24} \cos(y^-) - F_{25} \sin(y^-)] \right\} e^{-x_2 y_2} \\
q_{18} &= N_1 N_2 \left\{ B_3 e^{y^-} [F_{22} \cos(y^-) + F_{23} \sin(y^-)] + B_4 e^{-y^+} [F_{24} \cos(y^+) - F_{25} \sin(y^+)] \right\} e^{-x_2 y_2} \\
q_{19} &= N_2^2 \left\{ B_7 [F_{26} \cos(y_2) + F_{27} \sin(y_2)] e^{y_2} + B_8 e^{-y_2} [F_{28} \cos(y_2) + F_{29} \sin(y_2)] + F_{30} e^{-x_2 y_2} \right\} e^{-x_2 y_2} \\
q_{20} &= 2 N_1 N_2 \left\{ B_6 e^{-y_2} [F_{20} \cos(y_2) + F_{21} \sin(y_2)] + B_5 e^{y_2} [F_{10} \cos(y_2) + F_{11} \sin(y_2)] \right\} e^{-(x_1 y_1 + x_2 y_2)}
\end{aligned}$$

avec :

$F_{01} = f_1^2 + f_2^2$	$G_{03} = g_1 g_3 - g_2 g_4$	$F_4 = f_3 f_6 - f_4 f_5$	$F_9 = f_5 g_4 + f_6 g_3$
$F_{02} = f_3^2 + f_4^2$	$G_{04} = g_1 g_4 + g_2 g_3$	$F_5 = f_5 f_7 - f_6 f_8$	$F_{10} = f_5 g_5 - f_6 g_6$
$F_{03} = f_1 f_3 + f_2 f_4$		$F_6 = f_5 f_8 + f_6 f_7$	$F_{11} = f_6 g_5 + f_5 g_6$
$F_{04} = f_2 f_3 - f_1 f_4$	$F_1 = f_1 f_5 + f_2 f_6$	$F_7 = f_5 g_1 + f_6 g_2$	$F_{12} = f_1 f_7 - f_2 f_8$
$G_{01} = g_1^2 + g_2^2$	$F_2 = f_2 f_5 - f_1 f_6$	$F_8 = f_5 g_3 - f_6 g_4$	$F_{13} = f_1 f_8 + f_2 f_7$
$G_{02} = g_3^2 + g_4^2$	$F_3 = f_3 f_5 + f_4 f_6$		$F_{14} = f_3 f_7 - f_4 f_8$

$$\begin{array}{llll}
 F_{15} = f_3 f_8 + f_4 f_7 & F_{20} = f_7 g_5 + f_8 g_6 & F_{27} = g_2 g_5 + g_1 g_6 & F_{34} = f_1 g_4 + f_2 g_3 \\
 F_{16} = f_7^2 + f_8^2 & F_{21} = f_8 g_5 - f_7 g_6 & F_{28} = g_3 g_5 + g_4 g_6 & F_{35} = f_3 g_1 + f_4 g_2 \\
 F_{17} = f_7 g_1 - f_8 g_2 & F_{22} = f_1 g_5 - f_2 g_6 & F_{29} = g_4 g_5 - g_3 g_6 & F_{36} = f_3 g_2 - f_4 g_1 \\
 F_{18} = f_7 g_2 + f_8 g_1 & F_{23} = f_2 g_5 + f_1 g_6 & F_{30} = g_5^2 + g_6^2 & F_{37} = f_3 g_3 - f_4 g_4 \\
 F_{19} = f_7 g_3 + f_8 g_4 & F_{24} = f_3 g_5 - f_4 g_6 & F_{31} = f_1 g_1 + f_2 g_2 & F_{39} = f_5^2 + f_6^2 \\
 & F_{25} = f_4 g_5 + f_6 g_3 & F_{32} = f_2 g_1 - f_1 g_2 & F_{38} = f_3 g_4 + f_4 g_3 \\
 & F_{26} = g_1 g_5 - g_2 g_6 & F_{33} = f_1 g_3 - f_2 g_4 &
 \end{array}$$

Finalement, on calcule l'amplitude $Q = (QQ^*)^{1/2}$ du signal photoacoustique,

$$P_g = |Q| = \frac{\gamma P_0 |\theta|}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (6)$$

et puis on la normalise par rapport à l'amplitude $|Q_{01}|$ qui correspond à la saturation de la première couche aux coefficients d'absorption élevés ($\alpha_1 \gg 1/\mu_{s_1}$). L'amplitude normalisée résultante, $q_{n1} = |Q|/|Q_{01}|$, du signal photoacoustique est donnée par :

$$q_{n1} = q_{01} \sqrt{1 + A_1} \quad (7)$$

où :

$$q_{01} = \sqrt{\frac{x_1^8}{(x_1^4 + 4)^2}}$$

et

$$A_1 = \frac{(q_1 + q_2 + q_3) - 2x_1^8 \left(\frac{q_1}{F_{01}} + \frac{q_2}{F_{02}} + \frac{q_3}{F_{03}} \right) + \sum_{i=4}^{20} q_i}{2x_1^8 \left(\frac{q_1}{F_{01}} + \frac{q_2}{F_{02}} + \frac{q_3}{F_{03}} \right)}$$
