



Contributions à l'étude des surfaces, interfaces et films minces par la méthode mirage

Jean-Paul Roger

► To cite this version:

Jean-Paul Roger. Contributions à l'étude des surfaces, interfaces et films minces par la méthode mirage. Optique [physics.optics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1988. Français. NNT : . pastel-00595310

HAL Id: pastel-00595310

<https://pastel.hal.science/pastel-00595310>

Submitted on 24 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- Paris 6 -

par Jean Paul ROGER

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

"Contributions à l'étude des surfaces, interfaces et films
minces par la méthode mirage"

soutenue le 19 septembre 1988

devant le jury composé de :

M. A. ZAREMBOWITCH	Président
M. M. COSTA	
Mme D. FOURNIER	
M. J. PELZL	
Mme M.L. THEYE	

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- Paris 6 -

par Jean Paul ROGER

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

"Contributions à l'étude des surfaces, interfaces et films
minces par la méthode mirage"

soutenue le 19 septembre 1988

devant le jury composé de :

M. A. ZAREMBOWITCH	Président
M. M. COSTA	
Mme D. FOURNIER	
M. J. PELZL	
Mme M.L. THEYE	

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Optique Physique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris. Je remercie vivement Monsieur J. Badoz qui m'a accueilli dans son laboratoire avec bienveillance et a témoigné un intérêt constant pour mon travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à D. Fournier et au Professeur A.C. Boccara qui ont dirigé ces recherches avec une grande perspicacité. Leur aide efficace m'a permis sans aucun doute de mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute mon amitié.

Je suis également très reconnaissant à Madame F. Chao et à Monsieur M. Costa, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale du CNRS, pour leur accueil chaleureux et pour m'avoir guidé dans les études électrochimiques et la caractérisation des surfaces métalliques.

Je remercie vivement Madame M.L. Theye, Monsieur le Professeur A. Zarembowitch et Monsieur le Professeur Pelzl de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir bien voulu faire partie du jury.

D. Cahen, du Weizmann Institute of Science, m'a proposé l'étude spectroscopique des films semiconducteurs déposés sur substrat diffusant et m'a aidé dans cette tâche. Je lui exprime ma gratitude pour cette fructueuse collaboration. Mes remerciements vont aussi à Monsieur R. Noufi, du Solar Energy Research Institute, qui a préparé les films et déterminé leur composition et leur épaisseur.

F. Lepoutre m'a fait profiter, tout au long de ce travail, de sa grande expérience et de sa compétence en physique thermique. Il a collaboré étroitement à la réalisation et à l'interprétation des mesures thermiques. Je lui exprime toute ma gratitude et mon amitié.

Ma gratitude s'adresse aussi à tous les membres du Laboratoire qui m'ont aidé et conseillé. Je pense particulièrement à F. Charbonnier et J.C. Canit.

Enfin, je tiens à remercier Madame C. Duchêne, Madame I. Del Taglia et Madame M. Brétagnolle qui ont assuré avec gentillesse et compétence la frappe du manuscrit, la réalisation des dessins et le tirage de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>NOTATIONS</u>	8
<u>INTRODUCTION</u>	12
<u>CHAPITRE I : BASES PHYSIQUES ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE</u>	16
1. Introduction	17
2. Généralités	19
2.1. Présentation de l'effet photothermique	19
2.2. Méthodes photothermiques	21
2.2.a) Méthodes thermiques	23
2.2.b) Méthodes acoustiques	27
3. Bases théoriques - Discussion et résolution des équations	33
3.1. Modèle et hypothèse	33
3.2. Position et étude du problème dans l'échantillon	36
3.2.a) Equations couplées dans un solide	36
3.2.b) Résolution de l'équation de la chaleur en régime harmonique	37
3.2.c) Remarques concernant les déplacements	39
3.3. Position et étude du problème dans le fluide	40
3.3.a) Rappel et discussion du modèle R.G.	40
3.3.b) Equations couplées dans un fluide	42
3.3.c) Solutions en régime harmonique	45
3.3.c.1) Les deux modes de propagation	46
3.3.c.2) Echantillon en milieu ouvert	48
3.3.c.3) Echantillon en milieu fermé	49
3.4. Conditions aux limites - Expression de la température dynamique	51
4. La détection mirage	53
4.1. Expression de la déviation	54
4.2. Effet de la taille finie du faisceau sonde	61
4.3. Mise en oeuvre expérimentale	63
4.3.a) Description du montage	63
4.3.b) Sensibilité du montage. Déviation minimale détectable	65
4.3.c) Influence du fluide sondé	67

<u>CHAPITRE II</u> - SUIVI IN SITU D'UN DEPOT ELECTROCHIMIQUE. APPLICATION AU SYSTEME CUIVRE/PLATINE	71
1. Introduction	72
2. Expression du signal photothermique pour un échantillon très absorbant	75
3. Dispositifs expérimentaux	78
3.1. Montage 1 - Modulation d'intensité	81
3.2. Montage 2 - Modulation de polarisation	81
4. Résultats expérimentaux	86
4.1. Mesures électrochimiques	86
4.2. Mise en évidence de la diffusion des ions Cu^{2+}	88
4.3. Mesures photothermiques	94
4.3.a) Modulation d'intensité	94
4.3.b) Modulation de polarisation	97
5. Discussion	98
5.1. Modèle théorique - Rappels	99
5.2. Application du modèle au système cuivre/platine	104
5.3. Comparaison avec les études de réflectométrie	106
6. Conclusion	110
<u>CHAPITRE III</u> - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION DE SURFACE SUR LE SIGNAL PHOTOTHERMIQUE	113
1. Introduction	114
2. Méthodes expérimentales	116
2.1. Ellipsométrie	116
2.1.a) Rappel du principe	116
2.1.b) Ellipsomètre à modulation d'azimut et de phase	119
2.2. Mesures photothermiques	120
2.2.a) Grandeur mesurée	120
2.2.b) Réalisation expérimentale	122
3. Résultats expérimentaux	126
4. Discussion	130
4.1. Choix du modèle - Hypothèses	133
4.2. Considérations géométriques - Notations	138
4.3. Expression de la puissance réfléchie	139
4.4. Description statistique de la surface	142
4.5. Applications aux surfaces rugueuses d'or	144

4.5.a) Prévisions du modèle	144
4.5.b) Application aux résultats expérimentaux	146
5. Conclusion	155
<u>CHAPITRE IV</u> - CARACTERISATION OPTIQUE ET THERMIQUE DE FILMS MINCES SEMICONDUCTEURS	156
1. Introduction	157
2. Caractérisation optique de films minces semi-conducteurs déposés sur un substrat diffusant	158
2.1. But de l'étude	158
2.2. Résultats expérimentaux et discussion	161
2.2.a) Description des échantillons	161
2.2.b) Spectres photothermiques	163
2.2.c) Exploitation des spectres photothermiques. Détermination du coefficient d'absorption	165
2.2.c.1) Analyse du signal photothermique	166
2.2.c.2) Exploitation des résultats expérimentaux	171
2.2.d) Analyse du seuil d'absorption. Détermination de l'énergie de transition	175
2.2.e) Mesures photoélectrochimiques	179
2.3. Conclusion	184
3. Mesure de la diffusivité thermique de films minces semiconducteurs	185
3.1. Présentation	185
3.2. Théorie et méthode expérimentale	188
3.3. Résultats et discussion	196
3.4. Conclusion	204
4. Spectroscopie photothermique à haute fréquence de films minces semiconducteurs déposés sur substrats non absorbants.	205
4.1. Introduction	205
4.2. Rappels relatifs à la spectroscopie photothermique à basse fréquence	206
4.3. Spectroscopie photothermique à haute fréquence	208
4.4. Résultats expérimentaux. Mise en évidence d'une absorption de surface.	217
<u>CONCLUSION</u>	225
<u>ANNEXE A</u> - Valeurs de quelques grandeurs physiques à température et pression ordinaires	229
<u>ANNEXE B</u> - Résolution des équations couplées relatives aux variations de température et de pression dans un fluide, en régime harmonique	231

<u>ANNEXE C</u> - Mise en évidence expérimentale du champ de température dans un gaz confiné	243
<u>ANNEXE D</u> - Influence sur le signal photothermique d'un film déposé sur un substrat transparent des facteurs de réflexion aux interfaces film-milieu ambiant et film-substrat	251
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	261

NOTATIONS

α_r, α'_r	: coefficients de dilatation volumique et linéique
A	: absorptance
b	: rapport des effusivités e_b/e_s
B_r	: module de compression $\lambda_L + (2/3)\mu_L$
c	: vitesse du son
c_0	: vitesse de la lumière dans le vide
C	: chaleur massique, C_p : à pression constante, C_v : à volume constant, C_σ : à contraintes constantes, C_ϵ : à déformations constantes
$\tilde{C}$	: concentration
d	: recouvrement d'une électrode
$d^\pm$	: $\exp(\pm \sigma_s l_s)$
D	: diffusivité thermique
D_0	: coefficient de diffusion des ions
e	: effusivité thermique
$\vec{E}$	: champ électrique
E_g	: énergie de transition
f	: fréquence de modulation
g	: rapport des effusivités e_g/e_s
h	: puissance thermique déposée par unité de volume
$h\nu$	: énergie d'un photon
$\vec{H}$	: champ magnétique
i	: angle d'incidence
j	: $\sqrt{-1}$
J_i	: fonction de Bessel d'ordre i
k	: coefficient d'extinction : partie imaginaire de l'indice de réfraction

$\hat{k}$	: conductivité thermique
K	: constante de propagation
l	: épaisseur
L	: longueur d'interaction
L_n	: longueur de diffusion des électrons
L_{CE}	: épaisseur de la charge d'espace
n	: partie réelle de l'indice de réfraction
$\tilde{n}$	: indice de réfraction complexe
$\vec{N}$	: vecteur normale
p	: variations de pression
P	: pression
P_0	: pression statique
Q	: quantité d'électricité
r	: coefficient de réflexion de Fresnel, r_p : pour la polarisation parallèle au plan d'incidence, r_s : pour la polarisation perpendiculaire
$\hat{r}$	: α_s / σ_s
$\tilde{r}$	: coordonnée radiale
R	: réflectivité, R_p : pour la polarisation parallèle au plan d'incidence, R_s : pour la polarisation perpendiculaire
R	: rayon de courbure
s	: abscisse curviligne
s_g	: sensibilité de la détection
S	: signal photothermique
S_∞	: module du signal de saturation photothermique
t	: le temps
T	: température
T_0	: température statique
$\vec{T}$	: vecteur tangente

- $\vec{u}$: vecteur déplacement
 $\vec{u}_0$: vecteur unitaire définissant la direction de propagation d'une onde électromagnétique
 V : volume
 w : rayon d'un faisceau gaussien à $1/e^2$, au beam waist
 W : densité de probabilité
 x, y, z : coordonnées cartésiennes
 Z : altitude d'une surface par rapport à son plan moyen

 α : coefficient d'absorption
 α_T : a_T / χ_T
 β : angle formé par une surface et son plan moyen
 $\text{tg}\beta$: pente d'une surface par rapport à son plan moyen
 γ : rapport des chaleurs massiques C_p / C_v
 δ : changement de phase lors de la réflexion
 Δ : déphasage entre les composantes d'une polarisation elliptique, parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence (Chap.III); différence de marche (Annexe C)
 Δ : opérateur laplacien ($\partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$)
 $\vec{\Delta}$: $(\vec{\Delta} \vec{u})_i = \Delta u_i \quad i=x, y, z$
 ϵ : constante diélectrique
 ϵ', ϵ'' : parties réelle et imaginaire de ϵ
 ϵ_v, ϵ_u : grandeurs sans dimension
 ϵ_u : $\sqrt{(\epsilon_u / 2)} = \pi \mu_g / \Lambda_g$
 η : rendement de conversion de l'énergie lumineuse absorbée en chaleur
 η' : rendement quantique de conversion photovoltaïque
 η_v : coefficient de viscosité de cisaillement
 θ : angle de déviation du faisceau sonde

λ	: longueur d'onde de la lumière
Λ	: longueur d'onde du son
μ	: longueur de diffusion thermique
μ_c	: longueur de diffusion des ions
$\tilde{\mu}$	: perméabilité magnétique
λ_1, μ_1	: coefficients de Lamé
ξ	: coefficient de viscosité volumique
ρ	: densité
σ	: $(1+j)/\mu$
Σ	: surface
τ	: variations de température
φ	: phase du signal
Φ	: flux lumineux par unité de surface
χ_T	: coefficient de compressibilité isotherme
Ψ	: azimuth d'une polarisation elliptique
Ω	: pulsation $2\pi f$

INTRODUCTION

Les méthodes photothermiques consistent à créer, puis à détecter, des variations temporelles de températures.

L'échauffement modulé ou pulsé est produit, le plus souvent, par l'absorption d'un flux lumineux. Le signal obtenu est fonction des phénomènes physiques liés à la création et au transport de la chaleur et bien sûr du mode de détection utilisé. Apparues depuis plus d'une décennie, ces méthodes expérimentales se sont peu à peu affirmées dans des domaines spécifiques : la spectroscopie d'échantillons inaccessibles aux méthodes optiques traditionnelles (échantillons diffusants, opaques ou encore très faiblement absorbants), la mesure des propriétés thermiques qui débouche aujourd'hui sur les multiples applications offertes par le contrôle non destructif. Deux facteurs sont à l'origine de leur réussite : la sensibilité des détections qu'elles mettent en oeuvre et leur versatilité qui, par le large choix des configurations expérimentales possibles, permet d'aborder l'étude d'une grande variété d'échantillons.

Le laboratoire a pris très tôt une part active au développement des méthodes photothermiques. Sa contribution la plus remarquable fut la mise au point, en 1979, de la méthode de détection par effet mirage. Un faisceau lumineux (faisceau sonde) traverse le gradient de température produit dans le fluide au voisinage immédiat de l'échantillon (ou dans l'échantillon lui-même). Puisqu'à ce gradient est associé un gradient d'indice de réfraction le faisceau est dévié. La déviation est alors mesurée par une photodiode. Sa grande

sensibilité, alliée à sa souplesse de mise en oeuvre, font que cette technique connaît actuellement de nombreuses applications tant spectroscopiques que thermiques.

Dans ce travail, nous avons eu pour but de développer des applications originales de la méthode de détection mirage en régime modulé dans l'étude des surfaces, interfaces et couches minces. Nous nous sommes attachés à considérer l'aspect quantitatif de la méthode, ce qui nous a conduit à analyser le rôle des divers paramètres mis en jeu et à rechercher, dans chaque cas, la démarche expérimentale la mieux adaptée.

Dans le premier chapitre, nous rappelons tout d'abord le principe des diverses méthodes photothermiques et leurs applications les plus remarquables. Nous exposons ensuite les bases théoriques de l'effet photothermique en vue de dégager et comprendre les processus physiques qu'il met en jeu. L'analyse ne porte que sur les phénomènes apparaissant en régime harmonique, c'est-à-dire induit par un échauffement modulé. La discussion que nous en faisons vise à démontrer qu'une expérience photothermique utilisant la détection mirage peut être interprétée en ne considérant que les variations de températures décrites par la solution de l'équation classique de diffusion de la chaleur. Enfin, nous examinons les principaux aspects et problèmes méthodologiques rencontrés lors de la mise en oeuvre expérimentale de la détection mirage.

La sensibilité de la détection étant fortement exaltée (un à deux ordres de grandeur) lorsque le milieu sondé est un liquide, elle nous a paru bien adaptée aux études in-situ à l'interface électrode-électrolyte. De plus, contrairement aux méthodes optiques depuis longtemps utilisées en ce domaine, elle n'impose

aucune préparation de la surface de l'électrode. L'illustration et la discussion des capacités de la méthode mirage dans le suivi in-situ d'un dépôt électrochimique, font l'objet du chapitre II. Nous avons choisi, à titre d'exemple, l'étude d'un dépôt de cuivre sur une électrode de platine non polie. La méthode permet, lors du dépôt et de la dissolution, d'observer séparément deux phénomènes :

- les variations de réflectivité de l'électrode par l'évolution du signal photothermique induit par l'absorption d'un flux lumineux,
- la diffusion des ions au voisinage de l'électrode qui, au même titre que la diffusion de la chaleur, dévie le faisceau.

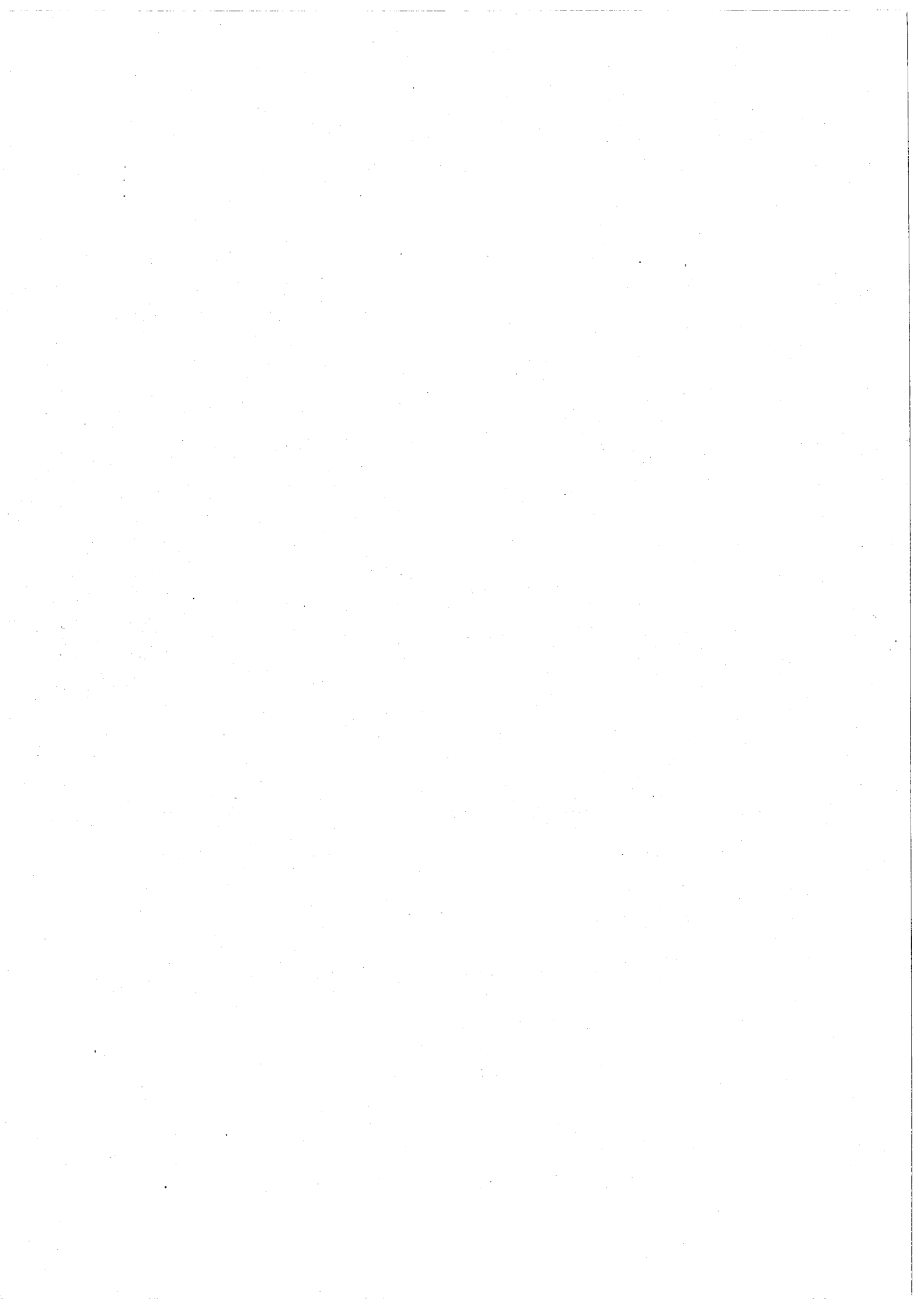
Si la rugosité de la surface de l'échantillon n'affecte en rien la sensibilité d'une détection photothermique, elle n'en modifie pas moins les propriétés réflectrices de la surface et par là, le signal mesuré. Le chapitre III présente une analyse quantitative de l'influence d'une diffusion de surface sur la réponse photothermique. Les effets induits sont mis en évidence par une étude expérimentale portant sur des surfaces rugueuses d'or et comprenant des mesures d'ellipsométrie, de réflexion spéculaire et de détection mirage. Nous développons ensuite un modèle théorique simple permettant de tenir compte de la rugosité dans l'interprétation des mesures photothermiques.

Le chapitre IV est consacré au développement des possibilités offertes par la méthode de détection mirage dans la caractérisation optique et thermique des couches minces semiconductrices. Trois applications sont considérées :

. La spectroscopie de films semiconducteurs déposés sur un substrat diffusant.

. La détermination des propriétés thermiques de film d'épaisseur micronique. Celle-ci implique des mesures à fréquence élevée dont l'exploitation quantitative n'est possible que par l'emploi d'une méthode différentielle adaptée.

. La spectroscopie à haute fréquence dont le grand intérêt est qu'elle permet de localiser dans l'épaisseur du film les régions absorbantes, de distinguer, par exemple, une absorption de surface d'une absorption de volume.



C H A P I T R E I

BASES PHYSIQUES ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

1 - INTRODUCTION

Nous avons recherché, au cours de ce travail, un certain nombre d'applications originales de la méthode photothermique de détection mirage. Dans ce chapitre, nous nous proposons, d'une part d'introduire les éléments essentiels nécessaires à la compréhension des processus physiques sur lesquels repose la méthode, et d'autre part, de décrire les conditions de sa mise en oeuvre expérimentale.

Nous commencerons par un rappel du principe de l'effet photothermique, suivi d'une revue des différentes méthodes expérimentales qu'il a suscitées et de leurs applications les plus marquantes. Ce tour d'horizon nous permettra de mieux situer la méthode mirage.

Nous exposerons, ensuite, les bases théoriques de l'effet photothermique en ayant pour but de dégager clairement les processus physiques qu'il met en jeu. Le modèle théorique le plus connu et utilisé est le modèle de Rosencwaig et Gersho /1/. Bien qu'il conduise à des résultats effectivement opérationnels dans notre cas, il ne donne qu'une description schématique et partielle des phénomènes qui nuit à leur compréhension et parfois même à une bonne interprétation des expériences. Aussi, préférons-nous adopter une démarche aux fondements théoriques plus sûrs, en prenant pour point de départ les équations générales liant les diverses grandeurs physiques impliquées dans l'effet photothermique. Après discussion de ces équations, nous envisagerons leur résolution uniquement en vue d'établir les solutions nécessaires à l'interprétation des mesures de détection mirage dans le cadre de la configuration

particulière que nous avons utilisée. Afin d'alléger cette présentation, certains développements relatifs à la résolution des équations ainsi que la confirmation expérimentale de la véracité des solutions obtenues sont présentés en annexes. L'approche théorique que nous utilisons, nous permettra de démontrer que, pour les applications où le seul phénomène de transport qui intervient est la diffusion de la chaleur, une expérience utilisant la détection mirage peut être interprétée en ne considérant que les variations de température, solutions de l'équation classique de diffusion de la chaleur.

La fin du chapitre sera consacrée à la description du principe et de la mise en oeuvre expérimentale de la méthode. Nous nous attacherons en particulier à analyser l'influence des divers paramètres expérimentaux sur la sensibilité de la méthode et la nature du signal mesuré.

2 - GENERALITES

2.1. PRESENTATION DE L'EFFET PHOTOTHERMIQUE

En 1880, A.G. BELL /2/ découvrait l'effet photo-acoustique. L'illumination d'un corps absorbant enfermé dans une enceinte remplie de gaz, par un faisceau modulé de lumière provenant du soleil, permettait de produire un son, audible au moyen d'un cornet acoustique relié à l'enceinte. Aujourd'hui, le terme plus général d'effet photothermique est employé pour désigner l'ensemble des phénomènes physiques qui apparaissent dans un matériau et au voisinage de celui-ci lors de la génération de chaleur par absorption d'un flux de lumière.

La chaleur créée localement par la conversion quasi-instantanée de l'énergie lumineuse diffuse dans toutes les directions, dans le matériau et également vers les matériaux adjacents dont la température est directement affectée. Ce premier processus de diffusion est régi par la loi de Fourier qui exprime que le flux de chaleur varie comme le gradient de la température T :

$$\vec{\Phi}_T = - \hat{k} \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (I_1)$$

où $\hat{k}$ représente la conductivité thermique.

En écrivant la conservation de l'énergie dans un élément de volume on obtient alors l'équation de diffusion de la chaleur :

$$\Delta T - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{h}{\hat{k}} \quad (I_2)$$

D est la diffusivité thermique définie par :

$$D = \frac{\hat{k}}{\rho C} \quad (I_3)$$

ρ désigne la densité, C la chaleur massique à pression constante pour un fluide et à contrainte constante pour un solide, et $\hat{k}$ la puissance thermique déposée par unité de volume. Lorsque la source de chaleur est modulée à une fréquence f , les variations périodiques de température s'étendent peu dans le milieu : on caractérise la pénétration du signal thermique, à partir de la source de chaleur, par la longueur de diffusion thermique μ :

$$\mu = \sqrt{D/\pi f} \quad (I_4)$$

Le second processus physique accompagnant l'élévation de température est constitué par la dilatation locale du milieu. Il se manifeste par des déformations thermoélastiques dans les solides, et par des variations de pression dans les fluides qui vont elles-mêmes réagir sur la température ; de sorte que l'équation de diffusion (I_2) comportera un terme supplémentaire prenant en compte cet effet. Les grandeurs physiques concernées ici sont les déplacements, ou encore la pression dans le cas des fluides. Un traitement théorique rigoureux exigera donc la résolution des équations couplées décrivant l'ensemble des deux processus. Cependant, selon la technique de détection mise en oeuvre, la génération du signal photothermique et donc son analyse, font intervenir plutôt l'un ou l'autre des deux phénomènes ; en particulier, nous verrons par la suite, que les expériences réalisées avec une détection uniquement sensible à la température peuvent

être interprétées simplement à partir de l'équation (I_2) de diffusion de la chaleur.

2.2. METHODES PHOTOTHERMIQUES

Durant la décennie écoulée, de nombreuses méthodes expérimentales utilisant l'effet photothermique ont été développées en vue d'applications très variées. Le vif succès qu'elles connaissent s'appuie essentiellement sur deux points forts : la grande sensibilité des détecteurs qu'elles mettent en oeuvre et leur caractère non destructif. De par leur principe, ces méthodes sont sensibles à la fois aux propriétés optiques et thermiques des matériaux étudiés. Elles ont été appliquées aussi bien à la spectroscopie qu'à la caractérisation thermique. Remarquons qu'en ce qui concerne cette dernière application, des sources de chaleur autres que la lumière sont utilisées, telles que le bombardement électronique ou encore l'effet Joule.

Le développement initial des méthodes photothermiques fut presque exclusivement basé sur les investigations spectroscopiques /3/. Si l'on ne considère que la première étape du phénomène : l'absorption de photons, le signal photothermique n'est fonction que de l'énergie déposée dans le matériau. Cette propriété a permis de très originales applications à la spectroscopie des substances opaques, diffusantes ou faiblement absorbantes, domaine où les méthodes photoélectriques traditionnelles sont totalement inopérantes /4/.

Par la suite, lorsque des modèles mathématiques permettant de bien rendre compte des expériences furent

élaborés, les mesures thermiques se sont développées et ont rapidement débouchées sur l'imagerie thermique et le contrôle non destructif /5/.

Les méthodes photothermiques consistent donc à produire puis détecter plus ou moins directement des variations temporelles de températures. Les deux régimes d'excitation utilisés : périodique et pulsé, permettent une élimination efficace du bruit grâce aux techniques de traitement du signal (détection synchrone, moyennage) et ainsi une amélioration sensible de la précision expérimentale par rapport à une expérience réalisée en régime continu. Comme, par ailleurs, l'évolution en fonction de la fréquence ou du temps, selon le régime, de la réponse du système se correspondent par une transformation de Fourier, les deux types d'excitation sont équivalents. Cependant, le régime pulsé est surtout utilisé lorsqu'il est nécessaire d'analyser des réponses aux temps courts ($\leq 100 \mu s$) ou aux temps très longs ($\geq 1 s$) difficilement accessibles par une détection synchrone. C'est aussi pour cette raison qu'il est souvent associé à des détecteurs photothermiques présentant une large bande passante électronique.

L'originalité de chacune des méthodes réside dans le mode de détection qu'elles utilisent. Dans la présentation qui suit, où nous nous limitons aux méthodes les plus fréquentes, nous distinguerons deux groupes : les méthodes qui sont sensibles à la température et celles qui mesurent une déformation acoustique.

2.2.a) Méthodes thermiques

L'avantage important de ces méthodes est la simplicité d'interprétation des mesures, qui comme nous le montrerons par la suite, nécessite uniquement la résolution de l'équation de diffusion de la chaleur afin de décrire les profils de températures au sein des milieux constituant le système.

. Radiométrie infrarouge

Dès 1961, COWAN /6/ proposait l'utilisation de la radiométrie IR pour mesurer les propriétés thermiques de substances solides à hautes températures. Cependant, ce n'est qu'avec l'apparition de détecteurs infrarouges semiconducteurs (InSb, HgCdTe) que cette technique s'est vraiment développée.

L'échantillon est chauffé par un flux modulé ou pulsé et un détecteur photoélectrique (Figure I.1) suit l'évolution de la température de la surface éclairée ou de la surface non éclairée par le biais de l'émission infrarouge entre 5 et 15 μm correspondant au rayonnement de corps noir /7/. Notons qu'à température ambiante, ces pertes par rayonnement demeurent suffisamment faibles pour que leur influence sur la température de l'échantillon soit négligeable. Le détecteur peut être soit une cellule photoélectrique focalisée sur la surface, soit une caméra IR permettant de visualiser la réponse thermique d'une surface étendue /8/.

Le signal est proportionnel à $\bar{\epsilon} \tilde{\sigma} T_0^3 \tau$ ($\bar{\epsilon}$: émissivité moyenne de la surface vers 10 μm , $\tilde{\sigma}$: constante de Stefan, T_0 : température statique, τ : variations de températures

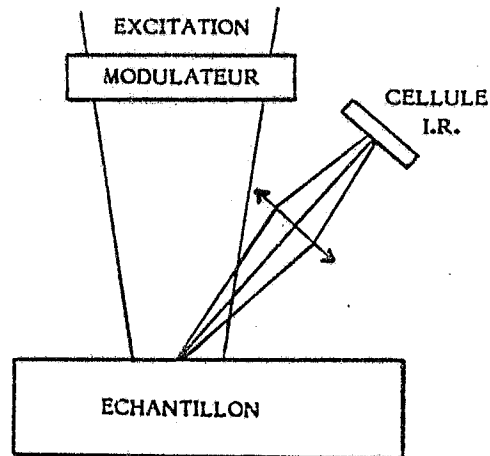


Fig.I.1 - Radiométrie infrarouge : l'image d'une fraction de la surface chauffée est formée sur un détecteur infrarouge.

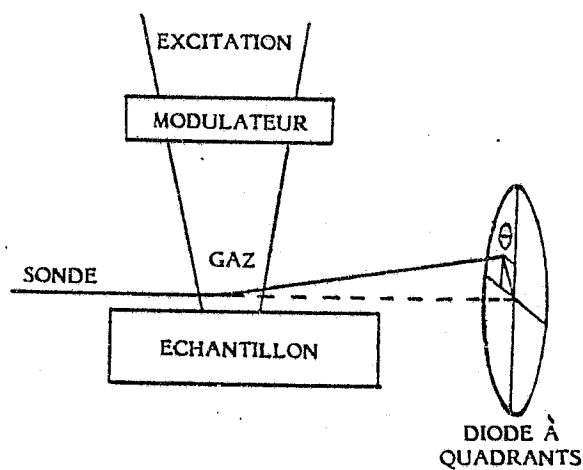


Fig I.2 - Effet mirage : le faisceau sonde est dévié par le gradient d'indice induit dans le fluide au voisinage de la surface chauffée. La déviation est détectée par une photodiode à quadrants.

induites), ce qui explique la bonne sensibilité à température élevée, qui devient parfois insuffisante à température ambiante dans le cas de matériaux fortement réflecteurs dans l'infrarouge tels que les métaux, et conduit à l'utilisation de sources impulsionnelles puissantes. En outre, l'interprétation des mesures effectuées sur des matériaux peu absorbants dans l'infrarouge tels que certains semiconducteurs ou diélectriques est délicate, voire impossible.

La détection, purement optique, dont le premier avantage est d'être sans contact et de mise en oeuvre simple, confère à la méthode une large bande passante, qui a permis son orientation actuelle vers la caractérisation thermique de couches minces simples ou multiples (milieux composites stratifiés) /9/.

. Détection par effet mirage.

Cette méthode, mise au point au laboratoire /10/, et que nous avons utilisée tout au long de ce travail, est fondée sur l'effet mirage dont le principe est depuis longtemps établi /11/. L'illusion (mirage) qu'il provoque s'explique par la courbure que subissent les rayons lumineux traversant le gradient thermique régnant au voisinage immédiat du sol chaud.

Le principe de la méthode de détection, souvent dite "détection mirage" est présentée Figure I.2 dans sa mise en oeuvre expérimentale la plus fréquente. Un faisceau laser sonde traverse le gradient de température produit dans le fluide adjacent à l'échantillon au voisinage de sa surface.

Le gradient de température induit un gradient d'indice de réfraction du fluide qui dévie le faisceau sonde. Cette déviation peut alors être mesurée par un détecteur photoélectrique à quadrants par exemple.

Dans le cas d'une excitation uniforme, la déviation est créée normalement à la surface et a pour expression :

$$\Theta = \frac{L}{n} \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{L}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (I_5)$$

L représente la longueur d'interaction avec le gradient thermique, n l'indice de réfraction et x la coordonnée dans la direction normale à la surface.

Comme le montre cette expression, la détection est directement sensible au flux de chaleur régnant dans la zone traversée par le faisceau. Son caractère local permet une analyse fine de la distribution spatiale de température, non seulement dans le fluide voisin de l'échantillon, mais aussi dans l'échantillon lui-même, si celui-ci est transparent au laser sonde ; des configurations expérimentales très variées peuvent ainsi être envisagées. Cette qualité alliée à sa très grande sensibilité font que la détection mirage est utilisée tant pour la détermination de paramètres thermiques /12/ que pour des mesures spectroscopiques /13/. En particulier, elle constitue un moyen d'investigation unique dans l'étude des faibles absorptions comme, par exemple, la détermination du coefficient d'absorption dans le pseudo-gap de semiconducteurs amorphes en films minces /14/. Enfin, soulignons que son domaine d'application n'est pas limité à l'analyse des seuls transports thermiques, mais qu'il s'étend

à l'étude des phénomènes de transports de masse qui, également, induisent des variations d'indices de réfraction.

. Thermoréfectance

Cette méthode consiste à mesurer les variations d'intensité d'un faisceau sonde se réfléchissant sur la surface chauffée de l'échantillon /15/. Les variations d'intensité sont produites par les variations de coefficient de réflexion avec la température. Couplé à un microscope optique, cette technique a été appliquée /16/ à l'imagerie de lames de silicium implantées utilisées en microélectronique, avec une résolution spatiale à l'échelle du micron.

2.2.b) Méthodes acoustiques

L'interprétation des expériences est ici soumise à la résolution des équations couplées, relatives à la température et aux déformations (ou à la pression) qui régissent l'ensemble du phénomène. Cependant, des approches simplifiées ont été proposées, en particulier dans le cas de la détection photoacoustique qui, dans leur domaine de validité, permettent une analyse quantitative des résultats.

. Détection photoacoustique

Cette technique est basée sur l'expérience initiale de Bell /2/. L'échantillon est enfermé dans une cellule en présence d'un petit volume de gaz. Son échauffement périodique, transféré au gaz, crée dans la cellule des variations de pression qui sont détectées par un microphone (Figure I.3). Une description approximative du phénomène fut

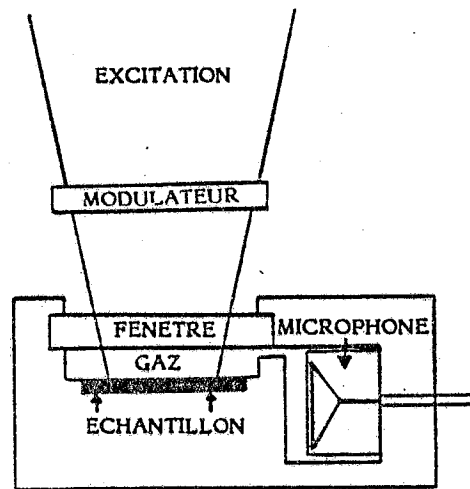


Fig. I.3 - Photoacoustique : l'échantillon est placé dans une cellule close de petites dimensions. Un microphone détecte les variations de pression du gaz.

donnée par Rosencwaig et Gersho /1/ (modèle R.G.) pour un échantillon immobile et indilatable. De nombreuses situations expérimentales peuvent être interprétées dans le cadre de ce modèle. Lorsque les mouvements de l'échantillon ne peuvent plus être négligés, en particulier aux fréquences élevées, McDonald et coll. /17/ ont proposé de généraliser le modèle et ont montré que la pression photoacoustique peut être décrite comme la somme de deux contributions : la pression due à l'échauffement du gaz et celle que provoquent les mouvements de l'échantillon.

Outre les difficultés d'interprétation, deux inconvénients limitent le domaine d'application de la détection photoacoustique :

- la bande passante limitée du microphone (typiquement 20 Hz - 10 kHz).
- les signaux parasites produits par la lumière (directe ou diffusée par l'échantillon) absorbée par les parois ou la fenêtre d'entrée de la cellule qui rendent impossible l'étude d'échantillons très faiblement absorbants.

La méthode a surtout été appliquée à la spectroscopie d'une très grande variété d'échantillons inaccessibles aux méthodes optiques conventionnelles en raison d'une absorption très importante ou d'une présentation de mauvaise qualité optique : poudres, substances biologiques, plantes, etc../4/.

. Détection piézoélectrique

Dans cette méthode, les contraintes et les déformations générées par l'échauffement local de l'échantillon sont transmises à un détecteur piézoélectrique fixé rigidement à

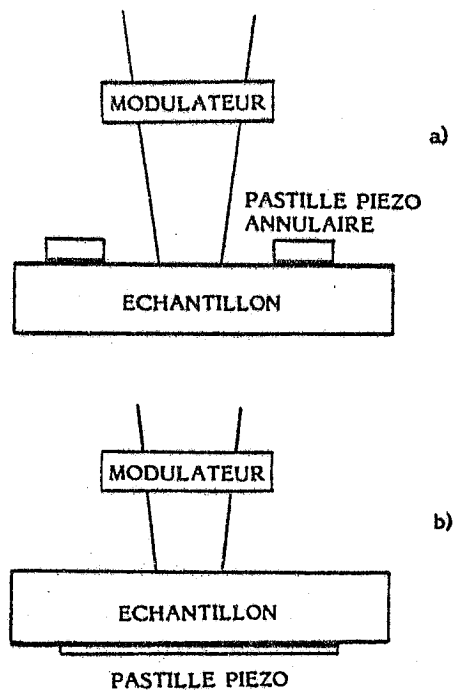


Fig. I.4 - Détection piézoélectrique : une pastille piézoélectrique est collée sur l'échantillon ; en face avant (a) pour des mesures spectroscopiques, en face arrière (b) pour des mesures thermiques.

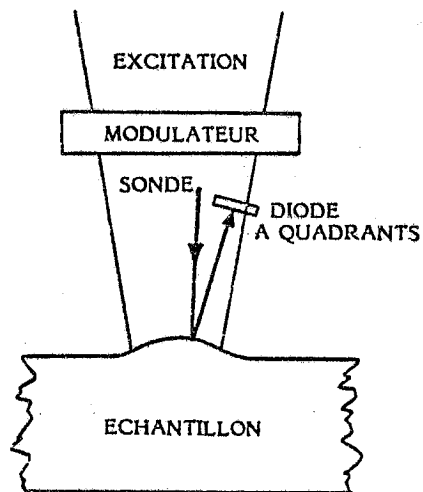


Fig. I.5 - Photodéformation : le faisceau sonde se réfléchit sur la petite déformation de la surface chauffée.

celui-ci, et ainsi converties en une tension mesurable (Figure I.4). Le signal induit dépendant à la fois des propriétés optiques, thermiques et mécaniques du matériau étudié, son interprétation est particulièrement complexe et nécessite la résolution complète, le plus souvent numérique, des équations thermoélastiques. Cependant, des solutions analytiques ont été données dans quelques cas particuliers /18, 19/.

Le contrôle de circuits microélectroniques par imagerie thermique à haute résolution constitue son application la plus remarquable /20/. Dans cette expérience, la résolution spatiale submicronique est assurée en utilisant comme source chauffante un faisceau d'électrons issu d'un microscope électronique.

. Photodéformation

Cette méthode utilise, comme la thermoréfectance, la réflexion d'un faisceau laser sonde par la surface chauffée de l'échantillon (Figure I.5). Les déformations induites localement par une excitation laser de puissance focalisée sont détectées par les déviations du faisceau sonde.

L'analyse du signal requiert une approche théorique assez voisine de la détection piézoélectrique. La technique est bien adaptée aux mesures in situ dans l'ultravide et permet, en particulier, de distinguer les absorptions optiques de surface des absorptions de volume /21/.

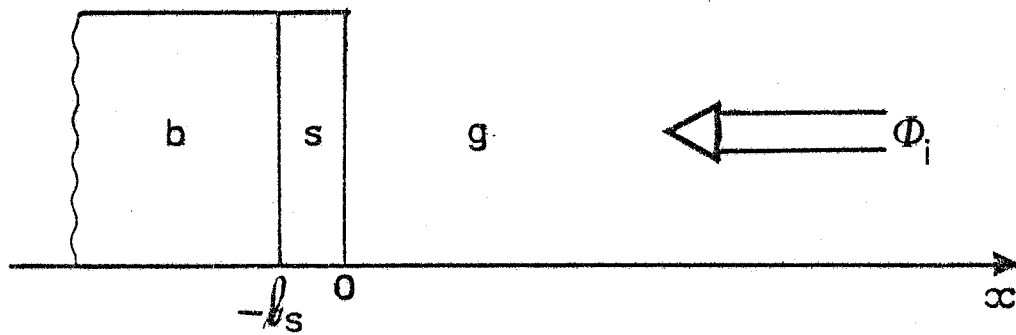


Fig. I.6 - *Géométrie du système* : (s) échantillon solide absorbant ; (b) milieu arrière solide, transparent ; (g) fluide transparent ; Φ_i : flux lumineux excitateur.

3 - BASES THEORIQUES - DISCUSSION ET RESOLUTION DES EQUATIONS

Dans ce paragraphe, nous présentons et discutons les équations de base gouvernant l'effet photothermique dans le cas d'un échantillon solide au contact d'un fluide. Leurs solutions sont ensuite recherchées en se plaçant dans le cadre du régime harmonique. Puisque la détection mirage consiste à sonder le fluide, nous analysons de façon plus détaillée les processus engendrés dans ce milieu. Nous montrons que la solution de l'équation (I₂) de diffusion de la chaleur est suffisante pour décrire la distribution spatiotemporelle de la température dans le fluide, ainsi que dans l'ensemble du système.

3.1. MODELE ET HYPOTHESES

Dans le modèle adopté, qui correspond bien aux situations expérimentales que nous avons étudiées, le système physique est décrit comme l'indique la Figure I.6. Il est constitué de trois milieux différents supposés homogènes et isotropes :

- l'échantillon solide (s) d'épaisseur l_s est caractérisé par son coefficient d'absorption α . Il est éclairé uniformément en $x = 0$ par un flux Φ_1 modulé à la pulsation $\Omega = 2 \pi f$:

$$\Phi_1 = 1/2 \Phi_0 (1 + \cos \Omega t) \quad (I_6)$$

La puissance lumineuse absorbée par unité de volume à l'abscisse x est donnée par :

$$\Phi(x) = \alpha (1 - R) \Phi_1 \exp(\alpha x) \quad (I_7)$$

où R est la réflectivité de l'échantillon. Cette expression est valable dans la mesure où l'on néglige la réflexion sur la surface arrière de l'échantillon et les effets liés aux réflexions multiples qui en résultent.

- le milieu arrière (b) représente dans tous les cas un substrat solide qui peut être considéré comme étant semi-infini.
- le milieu avant (g), transparent à la lumière incidente est un liquide ou un gaz.

Dans la recherche des solutions, on se place dans le cadre d'un régime permanent établi, en dehors de tout régime transitoire. Dans l'hypothèse de petites perturbations, on suppose que les grandeurs physiques définissant l'état des trois milieux subissent des variations sinusoïdales à la fréquence de modulation du flux incident, qui se superposent à leur valeur statique. Pour une grandeur quelconque G_i , relative au milieu i , on pose :

$$G_i = \bar{G}_i + G'_i + g_i \exp j\Omega t \quad ; \quad i = s, g, b \quad (I_8)$$

$\bar{G}_i$ est la valeur moyenne de la grandeur G dans le milieu i ,

G'_i le gradient stationnaire de G ,

g_i l'amplitude complexe de la partie sinusoïdale dans le temps.

Les perturbations induites dans le milieu étant faibles, on peut négliger G'_i et g_i devant $\bar{G}_i$ que l'on confondra, le plus souvent, avec la valeur statique G_0 du milieu non perturbé.

Puisque sont uniquement détectées les grandeurs variables dans le temps, seules les solutions sinusoïdales

seront calculées, la partie réelle des solutions complexes donnant la solution physique cherchée. Ainsi, dans le terme source qui représente la puissance thermique déposée par unité de volume, nous ne considérons que sa partie alternative : $h(x, t) = h(x) \exp(j\Omega t)$

$$h(x) = 1/2 \eta \alpha (1 - R) \Phi_0 \exp(\alpha x) \quad (I_9)$$

où η représente le rendement de conversion de l'énergie lumineuse absorbée en chaleur.

Les équations gouvernant le phénomène seront posées dans l'hypothèse de transfert de chaleur purement conductif ; en effet, Rousset et coll. /22/ ont montré qu'en régime périodique :

- les pertes par rayonnement sont toujours négligeables à température ambiante. Leur effet ne devient sensible qu'aux températures très élevées, de l'ordre de 1000 K.
- l'influence de la convection naturelle, dans les fluides, ne se manifeste qu'à basse fréquence (≈ 10 Hz) et lorsque la température statique de l'échantillon est supérieure à celle du fluide (g) de plusieurs centaines de degrés, c'est-à-dire pour des puissances absorbées de l'ordre d'une dizaine de watts.

Enfin, on suppose l'échantillon uniformément éclairé, c'est-à-dire le flux incident constant en tout point de sa surface. Dans cette hypothèse, les transferts de chaleur se produisent uniquement suivant la direction x normale à la surface, ce qui permet de se limiter à un traitement monodimensionnel du problème. En fait, pour assurer la validité de ce traitement, il suffit que le diamètre de la

surface éclairée soit très supérieur aux longueurs de diffusion thermique dans l'échantillon (s) et le fluide (g).

3.2. POSITION ET ETUDE DU PROBLEME DANS L'ECHANTILLON.

3.2.a) Equations couplées dans un solide

Les variations de températures τ et les déplacements $\vec{u}$ en un point du solide sont régis par les équations suivantes /23/ :

$$\Delta \tau - \frac{1}{D_s} \frac{\partial \tau}{\partial t} - B_T \frac{a_T T_0}{\hat{k}_s} \frac{\partial}{\partial t} (\text{div } \vec{u}) = - \frac{h}{\hat{k}_s} \quad (I_{10})$$

$$\mu_L \Delta \vec{u} + (\lambda_L + \mu_L) \text{grad} (\text{div } \vec{u}) - B_T a_T \text{grad } \tau = \rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} \quad (I_{11})$$

où : a_T désigne le coefficient de dilatation volumique,

λ_L et μ_L les coefficients de Lamé du solide,

$B_T = \lambda_L + 2 \mu_L / 3$ le module de compression égal à l'inverse du coefficient de compressibilité isotherme.

L'équation (I₁₁) relative aux déplacements n'est autre que l'équation fondamentale de la dynamique ; elle est établie en supposant qu'aucune force extérieure n'est appliquée et que la viscosité est négligeable.

L'expression (I₁₀) est l'équation de diffusion de la chaleur. Le terme de couplage avec les déplacements représente les variations de température induites par les déformations. En utilisant la relation de Meyer /23/ liant

les chaleurs massiques à contraintes et déformations constantes (respectivement C_σ et C_ϵ) :

$$C_\sigma - C_\epsilon = B_T \alpha_T^2 T_0 / \rho \quad (I_{12})$$

Ce terme s'écrit :

$$\frac{B_T \alpha_T T_0}{\hat{k}_s} \frac{\partial}{\partial t} (\text{div } \vec{u}) = \frac{C_\sigma - C_\epsilon}{C_\sigma} \frac{1}{\alpha_T D_s} \frac{\partial}{\partial t} (\text{div } \vec{u}) \quad (I_{13})$$

$\text{div } \vec{u}$ représente la variation locale de volume sous l'action de la température τ , donc $(1/\alpha_T D_s) (\partial / \partial t) (\text{div } \vec{u})$ est de l'ordre de $(1/D_s) (\partial \tau / \partial t)$. Comme par ailleurs, dans un solide les chaleurs massiques C_σ et C_ϵ sont très voisines de sorte que le rapport $(C_\sigma - C_\epsilon)/C_\sigma$ est de l'ordre de 10^{-2} , le terme de couplage est négligeable et nous retrouvons l'équation (I₂), ce qui signifie que les déformations thermoélastiques ne modifient pas la répartition de température due à la diffusion thermique. Cette simplification est très importante puisqu'elle permet de ne résoudre qu'une simple équation de diffusion de la chaleur pour déterminer le champ de température dans les solides.

3.2.b) Résolution de l'équation de la chaleur en régime harmonique

En régime harmonique, pour lequel nous recherchons des solutions dont la dépendance temporelle est de la forme $\exp(j\Omega t)$, l'équation (I₁₀) devient une équation de propagation :

$$\Delta \tau - j(\Omega/D_s) \tau = - h/\hat{k}_s \quad (I_{14})$$

La constante de propagation de l'onde, dite onde thermique, est donnée par la solution de l'équation sans terme source et s'écrit :

$$K^2 = -j(\Omega/D_s) = -\sigma_s^2 \quad (I_{15})$$

avec $\sigma_s = (1 + j)\sqrt{\Omega/2D_s} = (1 + j)/\mu_s$

La solution générale s'exprime donc :

$$\tau_s = A \exp(\sigma_s x) + B \exp(-\sigma_s x) \quad (I_{16})$$

Le premier terme correspond à une onde se propageant vers les $x > 0$, l'autre vers les $x < 0$. La constante de propagation obtenue est complexe, et ses parties réelle et imaginaire sont égales à l'inverse de la longueur de diffusion thermique, ce qui a deux conséquences importantes:

- l'onde thermique est atténuée par un facteur exponentiel $\exp(x/\mu_s)$,
- la phase et le logarithme de l'amplitude d'une telle onde, égaux à x/μ_s , ont des comportements identiques.

La solution particulière est recherchée sous la forme $F \exp(\alpha x)$ imposée par la répartition spatiale du terme source $h(x)$ (relation (I₉)). Finalement, on obtient pour le champ de température dans le solide, l'expression suivante :

$$\tau_s = A \exp(\sigma_s x) + B \exp(-\sigma_s x) - \frac{\eta \alpha (1-R) \Phi_0}{2\hat{k}_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \exp(\alpha x) \quad (I_{17})$$

Les constantes d'intégration A et B sont ensuite déterminées par l'application des conditions aux limites qui

traduisent la continuité des températures et des flux aux interfaces $x = 0$ et $x = -l_s$.

3.2.c) Remarques concernant les déplacements

Dans l'équation des déplacements (I_{11}) le terme de couplage ($B \alpha_T \text{grad } \tau$) ne peut évidemment pas être négligé puisqu'il s'agit du terme source. Ce terme joue le rôle de forces extérieures qui induisent des mouvements forcés. Lors de la résolution, la distribution de température précédente est injectée dans l'équation. Les variations locales de volume provoquent, dans le cas d'un échantillon libre de tout mouvement (en appui simple) deux sortes de déformations : une dilatation et une flexion. Divers auteurs [18, 19] ont montré que :

- la dilatation est directement proportionnelle à la moyenne spatiale de la température dynamique dans l'échantillon, c'est-à-dire à l'énergie qui y est déposée. Ainsi, le déplacement suivant x en $x = 0$ peut être évalué par l'expression :

$$\delta x = \alpha_T \tau \int_{-l_s}^0 \tau_s(x) dx \quad (I_{18})$$

α_T est le coefficient de dilatation linéique ($=\alpha_T/3$ dans un milieu isotrope). Comme l'énergie déposée est d'autant plus grande que le temps d'exposition est grand, cet effet est inversement proportionnel à la fréquence.

- la flexion de l'échantillon, au contraire, est liée à la différence de température entre les faces éclairée et non éclairée. Dans le cas d'échantillons fortement absorbants, la quantité de chaleur générée décroît rapidement avec

l'épaisseur et, par suite, la répartition spatiale de la température présente un fort gradient. La dilatation beaucoup plus importante de la face éclairée par rapport à l'autre face entraîne alors un mouvement de flexion.

3.3. POSITION ET ETUDE DU PROBLEME DANS LE FLUIDE

3.3.a) Rappel et discussion du modèle R.G.

La première approche théorique des phénomènes induits par l'effet photothermique dans le fluide avoisinant l'échantillon est due à Rosencwaig et Gersho /1/. Etablie en vue d'interpréter le signal obtenu par la détection photoacoustique, elle vise à exprimer les variations de pression apparaissant dans le gaz de la cellule en fonction des divers paramètres définissant le système et les conditions de l'expérience. Pour cela, les auteurs développent un modèle phénoménologique simple mais opérationnel. Il consiste à considérer tout d'abord que la diffusion dans le gaz, de la chaleur créée dans l'échantillon est régie par l'équation non couplée (I₂). En régime harmonique, la répartition de température s'exprime donc d'après (I₁₆) par une onde thermique d'amplitude complexe $\tau_0 \exp(-\sigma_g x)$ où τ_0 est la température de surface de l'échantillon. Cette onde s'amortit rapidement en sorte qu'elle ne contribue à chauffer périodiquement qu'une couche de gaz d'épaisseur $2 \mu m_g$. L'hypothèse est alors faite que le signal acoustique est produit par les dilatations et contractions successives de cette couche, qui agit ainsi

comme un piston sur le reste de la colonne de gaz. Le déplacement de ce piston thermique est calculé en adoptant pour la température de la couche la moyenne spatiale de la température prise sur l'onde thermique, et en appliquant la loi des gaz parfaits. La pression dans la cellule est ensuite déduite en supposant que la colonne de gaz répond de façon adiabatique à l'action du piston. L'expression ainsi obtenue permet d'interpréter de façon satisfaisante nombre de cas expérimentaux. Par la suite, McDonald et Wetzel /17/ ont montré que ce modèle pouvait être aisément étendu afin de prendre en compte la pression créée par les déplacements de l'échantillon. Ces derniers constituent un second piston (piston acoustique) dont la contribution vient simplement s'ajouter à celle du piston thermique. Le modèle du piston composite permet d'intégrer aussi bien les déplacements dus à la dilatation /17/ que ceux correspondant à la flexion /19/.

Bien qu'elle conduise à des résultats pertinents, en ce qui concerne la pression photoacoustique, l'approche phénoménologique de R.G. ne donne pas cependant une description assez rigoureuse et exhaustive des processus mis en jeu pour en permettre une bonne compréhension. Indiquons, par exemple, que dans le cas d'une cellule de petite dimension (de l'ordre de la couche thermique) une alternative au modèle R.G. a été proposée /24/, dans laquelle la pression induite est calculée en supposant que la réponse du gaz s'effectue à volume constant plutôt que de façon adiabatique. Bien que d'apparence tout aussi plausible, cette dernière démarche n'en est pas moins erronée. En réalité, le modèle R.G. et en particulier la justesse des hypothèses sur

lesquelles il repose ne peuvent être justifiés que dans un cadre théorique plus vaste, partant des équations fondamentales qui régissent le comportement des grandeurs physiques caractérisant le fluide et impliquées dans l'effet photothermique. Nous préférons donc, comme nous l'avons fait dans le cas de l'échantillon, adopter cette approche théorique générale qui consiste à reprendre et résoudre les équations de base, et permet ainsi de dégager précisément la nature et l'importance des phénomènes induits. Une telle démarche est aussi suscitée par le fait que le fluide est le milieu sondé par la détection mirage. Elle constitue donc un préalable nécessaire à une analyse correcte de la génération du signal et à la mise en évidence des grandeurs auxquelles est sensible cette détection.

3.3.b) Equations couplées dans un fluide

Habituellement, les deux grandeurs considérées sont la température et la pression, dont les variations τ et p sont régies par les équations couplées suivantes /25/ :

$$\Delta \tau = \frac{1}{D_g} \frac{\partial}{\partial t} \left[\tau - \frac{\gamma-1}{\gamma \alpha_T} p \right] \quad (I_{19})$$

$$\Delta p = \frac{\gamma}{c^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{(\zeta + (4/3)\eta)}{\rho} \frac{\partial}{\partial t} \right] (p - \alpha_T \tau) \quad (I_{20})$$

dans lesquelles :

. $\gamma = C_p / C_v$ représente le rapport des chaleurs massiques à pression et à volume constants ;

$$\alpha_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{a_T}{\chi_T}$$

$$a_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{est le coefficient de dilatation thermique}$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{le coefficient de compressibilité}$$

isotherme ; pour un gaz parfait $a_T = 1/T_0$ et $\chi_T = 1/P_0$;

. la viscosité est introduite par les deux paramètres :

ξ , le coefficient de viscosité volumique traduisant la résistance opposée à la compression et η_v le coefficient de viscosité de cisaillement

. c est la vitesse de propagation du son dans le cas d'une compression purement adiabatique, elle est définie par :

$$c^2 = \gamma / \rho \chi_T.$$

L'Annexe A donne les valeurs des divers paramètres intervenant dans les équations (I₁₉) et (I₂₀) pour les trois fluides que nous avons utilisés.

Afin de dégager la signification physique des termes de couplage, supposons que le milieu ait une conductivité thermique nulle ; la diffusivité D_g est alors nulle et le deuxième membre de l'équation (I₁₉) doit avoir une forme indéterminée ; pour cela il faut :

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = \frac{\gamma - 1}{\gamma \alpha_T} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (I_{21})$$

Nous remarquons que cette relation n'est autre que la condition d'une compression adiabatique qui s'écrit /25/ :

$$\tau = \frac{\gamma - 1}{\gamma \alpha_T} p \quad (I_{22})$$

En introduisant (I₂₁) dans l'équation (I₂₀) et en négligeant la viscosité, (I₂₀) devient :

$$\Delta p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (I_{23})$$

qui est l'équation classique de propagation (adiabatique) du son. Ainsi, les termes contenant la température et la viscosité dans l'équation de la pression traduisent la modification de la propagation du son par l'intervention des deux processus dissipatifs irréversibles que sont : la conduction de la chaleur et les pertes visqueuses dans le milieu.

Dans l'équation (I₁₉) le terme de couplage représente les variations de température créées par les dilatations et contractions subies par le milieu. Il est proportionnel à $(\gamma - 1)/\gamma \alpha_T$ qui s'écrit, en utilisant la relation de Meyer (I₁₂) :

$$\frac{\gamma - 1}{\gamma \alpha_T} = \frac{\alpha_T T_0}{\rho C_p} \quad (I_{24})$$

Les données de l'Annexe A montrent que ce terme est de l'ordre de $10^{-3} \text{ K.Pa}^{-1}$ dans les gaz, mais devient négligeable dans les fluides condensés, de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-8} \text{ K.Pa}^{-1}$ en raison principalement de la valeur 10^3 fois plus élevée de la densité. Ce résultat peut être établi de façon équivalente en rappelant que dans un liquide C_p et C_v sont très voisins et donc que γ est proche de 1. Ainsi, comme dans le cas des

solides et pour les mêmes raisons, la distribution de température dans un liquide sera donnée par la simple équation de diffusion de la chaleur (I₂). Dans un gaz, au contraire, le terme de couplage à la pression ne peut plus être négligé.

Enfin, il est utile de considérer les déplacements longitudinaux qui sont liés à la pression et à la température par l'équation /25/ :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = -\text{grad} \left[p + \frac{\gamma (\xi + (4/3)\eta_v)}{c^2 \rho} \frac{\partial}{\partial t} (p - \alpha_T \tau) \right] \quad (I_{25})$$

Cette équation décrit le bilan des forces s'exerçant sur un élément de volume qui se composent : des forces de frottement visqueux et de forces dérivant de la pression, qui joue le rôle d'un potentiel scalaire.

3.3.c) Solutions en régime harmonique

La résolution du système d'équations (I₁₉), (I₂₀) en régime harmonique est présentée et discutée dans l'Annexe B. Nous montrons, en particulier, que la viscosité apparaissant dans l'équation de la pression, joue un rôle négligeable pour les fluides considérés (air, eau, CCl₄). Dans ce qui suit, nous nous bornons à rappeler les résultats essentiels établis dans cette annexe.

3.3.c.1 - Les deux modes de propagation

Dans le traitement monodimensionnel que nous considérons, les solutions sont cherchées sous la forme $\exp j(\Omega t \pm Kx)$. Dans ces conditions, on montre que le système admet des solutions pour deux valeurs K_1 et K_2 de la constante de propagation K , qui avec bonne approximation s'écrivent :

$$K_1 \approx K_0 = \Omega/c = 2\pi/\Lambda_g \quad (I_{26})$$

$$jK_2 \approx \sigma_g = (1 + j)/\mu_g \quad (I_{27})$$

Λ_g désigne la longueur d'onde du son dans le fluide. On reconnaît dans K_1 et K_2 les constantes de propagation issues respectivement de l'équation de propagation adiabatique du son (I₂₃) et de l'équation de la chaleur non couplée (I₁₄). Ainsi apparaissent simultanément dans le fluide deux modes de propagation : un mode acoustique (K_1) qui se propage quasiment sans atténuation et un mode thermique (K_2) qui s'amortit rapidement comme $\exp(-x/\mu_g)$. A chaque mode se trouvent associées une température et une pression qui, de plus, sont proportionnelles entre elles. Les solutions générales pour les variations de température et de pression induites dans le fluide s'expriment alors comme la somme des contributions des deux modes de propagation de la façon suivante :

$$\tau = \tau_{th} + \tau_{ac} = \tau_{th} + d_{ac} p_{ac} \quad (I_{28})$$

$$p = p_{ac} + p_{th} = p_{ac} + d_{th} \tau_{th} \quad (I_{29})$$

Remarquons immédiatement que la valeur du coefficient d_{th} étant toujours très faible, la pression associée au mode thermique est dans tous les cas négligeable devant celle du mode acoustique (p_{ac}). Par ailleurs, on a pour d_{ac} :

$$d_{ac} \approx \frac{\gamma - 1}{\gamma \alpha_T} \quad (I_{30})$$

On retrouve ici la relation (I_{22}) existant entre la température et la pression lors d'une compression adiabatique. La discussion du paragraphe précédent ayant montré que dans le cas d'un liquide d_{ac} est négligeable, ce n'est que dans les gaz que la température acoustique (τ_{ac}) apparaît de façon appréciable.

Finalement, les répartitions de température et de pression (I_{28}) et (I_{29}) peuvent s'écrire de façon plus développée :

$$\tau = A \exp(-\sigma_g x) + B \exp(\sigma_g x) + \frac{\gamma - 1}{\gamma \alpha_T} [C \exp(-jK_0 x) + D \exp(jK_0 x)] \quad (I_{31})$$

$$p \approx p_{ac} = C \exp(-jK_0 x) + D \exp(jK_0 x) \quad (I_{32})$$

Dans chaque situation expérimentale, l'application des conditions aux limites permet, à partir de ces expressions, de déterminer les constantes d'intégration A, B, C, D et d'établir ainsi la forme particulière des champs de température et de pression.

Dans l'Annexe B nous étudions successivement le cas où l'échantillon est en milieu ouvert et celui où il se trouve enfermé dans une cellule. Les seules conditions aux limites

utilisées supposent que les éléments solides du système (échantillon, parois de la cellule) sont rigides et indilatables et consistent donc à poser que les déplacements du fluide sont nuls au contact de ces éléments. Cette hypothèse est bien vérifiée dans le cas d'un échantillon encastré dont les seuls déplacements sont dus à la dilatation. En effet, d'après (I₁₈) ils sont proportionnels au coefficient de dilatation qui, pour un solide, est de deux ordres de grandeur plus faible que pour un fluide. Rappelons les résultats obtenus dans chacune de ces configurations.

3.3.c.2) Echantillon en milieu ouvert

Dans ce cas, (I₃₁) et (I₃₂) deviennent :

$$\tau \approx \tau_0 \left[\exp(-\sigma_g x) + (1+j)(\gamma - 1)\varepsilon'_u \exp(-jK_0 x) \right] \quad (I_{33})$$

$$p \approx (1 + j)\gamma \alpha_T \tau_0 \varepsilon'_u \exp(-jK_0 x) \quad (I_{34})$$

$$\text{avec } \varepsilon'_u = \frac{\pi \mu_g}{\Lambda_g} \quad (I_{35})$$

Le premier terme de τ représente la contribution du mode thermique (τ_{th}) et le second celle du mode acoustique (τ_{ac}). ε'_u compare la longueur de diffusion thermique à la longueur d'onde du son dans le milieu. Aux fréquences utilisées (inférieures à 10^5 Hz) on a toujours, d'après l'Annexe A :

$$\mu_g \ll \Lambda_g \quad (I_{36})$$

ce qui conduit à des valeurs extrêmement faibles pour ε'_u ($10^{-5} \sqrt{f}$ dans les gaz et $10^{-7} \sqrt{f}$ dans l'eau). Par conséquent, τ_{ac} est négligeable devant la température de surface de l'échantillon (τ en $x = 0$) donnée alors par τ_0 et

on peut considérer que la répartition de température est simplement donnée par celle du mode thermique :

$$\tau \approx \tau_0 \exp(-\sigma_g x) \quad (I_{37})$$

Enfin, pour les mêmes raisons, les variations de pression sont très faibles.

3.3.c.3) Echantillon en milieu fermé

On suppose réalisées les conditions suivantes :

$$\mu_g \ll l_g \ll \Lambda_g \quad (I_{38})$$

où l_g est la longueur de la cellule dans laquelle l'échantillon est enfermé. On obtient alors :

$$\tau \approx \tau_0 \left[\exp(-\sigma_g x) + (1-j)(\gamma-1)\varepsilon'_u \frac{\cos K_0 (x-l_g)}{\sin K_0 l_g} \right] \quad (I_{39})$$

$$p \approx (1-j) \gamma \alpha_T \varepsilon'_u \tau_0 \frac{\cos K_0 (x - l_g)}{\sin K_0 l_g} \quad (I_{40})$$

En utilisant la seconde inégalité de (I₃₈), ces expressions deviennent simplement :

$$\tau = \tau_0 \left[\exp(-\sigma_g x) + \frac{(1-j)}{2} (\gamma-1) \frac{\mu_g}{l_g} \right] \quad (I_{41})$$

$$p = \frac{(1-j)}{2} \gamma \alpha_T \frac{\mu_g}{l_g} \tau_0 \quad (I_{42})$$

On constate que τ_{ac} et p sont ici proportionnelles à μ_g/l_g plutôt qu'à μ_g/Λ_g et peuvent être, de ce fait, beaucoup plus importantes que dans le cas précédent. Cependant, τ_{ac} demeure faible par rapport à la température de surface, qui est donc encore donnée par τ_0 , et ce n'est que

lorsqu'on s'éloigne de l'échantillon que la température acoustique ne peut plus être négligée devant la température du mode thermique. Enfin, remarquons que l'expression (I_{42}) obtenue pour la pression correspond exactement à celle que donne le modèle R.G. /1/.

Nous avons confirmé la validité des résultats ci-dessus par l'expérience rapportée en Annexe C. Les mesures effectuées démontrent en effet que température et pression dynamiques présentent effectivement les répartitions spatiales prévues par (I_{41}) et (I_{42}) , en particulier, le terme relatif à la température acoustique est clairement mis en évidence.

Enfin, soulignons que même si le mode acoustique (température et pression) est important, ses variations en fonction de la distance à l'échantillon demeurent très faibles par rapport à celles de la température thermique ($\Lambda_g \gg \mu_g$). Cette remarque est importante car nous verrons plus loin que la détection mirage est sensible au gradient d'indice de réfraction induit dans le fluide par les gradients de température et de pression, de sorte que la contribution du mode acoustique au signal mirage sera négligeable dans tous les cas. Dès lors, le problème thermique se réduit uniquement à la détermination de la température associée au mode thermique et en particulier à exprimer la température de surface τ_0 en fonction des paramètres optiques, géométriques et, bien sûr, thermiques du système.

3.4. CONDITIONS AUX LIMITES - EXPRESSION DE LA TEMPERATURE DYNAMIQUE.

Nous avons démontré, dans les paragraphes précédents, que les variations de températures induites dans l'échantillon, où la chaleur est générée, et dans le fluide adjacent (gaz en milieu ouvert ou liquide) sont données par le seul mode thermique, c'est-à-dire par les solutions de l'équation de la chaleur non couplée. Il en va évidemment de même pour le milieu (b) situé à l'arrière de l'échantillon. De plus, nous avons établi que lorsque le fluide est un gaz enfermé dans une cellule telle que $l_g \gg \mu_g$, ce résultat reste valable au voisinage de l'échantillon, là où la température acoustique est négligeable devant la température thermique. Les solutions décrivant la répartition de température dynamique dans l'ensemble du système, d'après (I₁₇) et (I₃₇), et en supposant le milieu (b) semi-infini, sont de la forme :

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_1 \exp(\sigma_b (x + l_s)) , & x &\leq -l_s \\ \tau &= A \exp(\sigma_s x) + B \exp(-\sigma_s x) - F \exp(\alpha x) & -l_s \leq x \leq 0 \\ \tau &= \tau_0 \exp(-\sigma_g x) & x &\geq 0 \end{aligned} \quad (I_{43})$$

avec $F = \eta \alpha (1 - R) \Phi_0 / (2 \hat{k}_s (\alpha^2 - \sigma_s^2))$

La connaissance de cette répartition, même dans un seul des trois milieux, nécessite le calcul de toutes les constantes d'intégration τ_1 , A , B et τ_0 par l'application des conditions aux limites, à savoir : la continuité des températures et des flux de chaleur aux interfaces $x = 0$ et $x = -l_s$:

- continuité des températures :

$$\tau_0 = A + B - F$$

$$\tau_1 = A \exp(-\sigma_s l_s) + B \exp(\sigma_s l_s) - F \exp(-\alpha l_s) \quad (I_{44})$$

- continuité des flux :

$$\hat{k}_g \sigma_g \tau_0 = -\hat{k}_s \sigma_s (A - B) + \hat{k}_s \alpha F \quad (I_{45})$$

$$-\hat{k}_b \sigma_b \tau_1 = -\hat{k}_s \sigma_s [A \exp(-\sigma_s l_s) - B \exp(\sigma_s l_s)] + \hat{k}_s \alpha F \exp(-\alpha l_s)$$

Puisque, par la suite, nous ne nous intéresserons pas directement à la répartition de température à l'intérieur de l'échantillon, nous donnons ici uniquement les expressions de τ_0 et τ_1 qui représentent respectivement les températures des surfaces avant et arrière de l'échantillon. A partir des quatre équations ci-dessus, on obtient /1/ :

$$\tau_0 = \frac{\eta(1-R)\Phi_0 \alpha}{2\hat{k}_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{(\hat{r}-1)(b+1)d^+ - (\hat{r}+1)(b-1)d^- + 2(b-\hat{r})\exp(-\alpha l_s)}{(g+1)(b+1)d^+ - (g-1)(b-1)d^-} \quad (I_{46})$$

$$\tau_1 = \frac{\eta(1-R)\Phi_0 \alpha}{2\hat{k}_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{2(\hat{r}+g) - [(\hat{r}+1)(g+1)d^+ + (1-\hat{r})(g-1)d^-] \exp(-\alpha l_s)}{(g+1)(b+1)d^+ - (g-1)(b-1)d^-} \quad (I_{47})$$

Dans ces expressions $d^\pm$ sont données par :

$$d^\pm = \exp(\pm \sigma_s l_s) \quad (I_{48})$$

$\hat{r}$ compare la diffusion thermique à l'absorption optique dans l'échantillon :

$$\hat{r} = \alpha / \sigma_s \quad (I_{49})$$

Enfin, g et b caractérisent les transferts de chaleur aux interfaces entre deux milieux :

$$g = e_g / e_s \quad ; \quad b = e_b / e_s \quad (I_{50})$$

où e_i est l'effusivité thermique du milieu i , définie par :

$$e_i = \sqrt{k_i \rho_i C_i} \quad (I_{51})$$

Les valeurs de e pour différents matériaux sont données en Annexe A.

Les rapports g et b dont les valeurs sont comprises entre zéro et l'infini, représentent ainsi l'adaptation thermique de l'échantillon avec les deux milieux qui l'entourent. Leur rôle sera mis en évidence et discuté au cours des chapitres II et IV.

Les expressions (I_{46}) et (I_{47}) très générales, sont valables quelles que soient les propriétés thermiques et optiques de l'échantillon. Cependant, souvent, les approximations qui peuvent être faites, selon le type d'échantillon, conduisent à des simplifications notables ; ainsi dans les chapitres suivants, nous serons amenés à traiter divers cas particuliers. Nous retenons de ce qui précède que la température de surface est une fonction, parfois complexe, des paramètres thermiques des trois milieux en présence ainsi que du coefficient d'absorption de l'échantillon et constitue donc un paramètre clé quelle que soit la caractérisation envisagée.

4 - LA DETECTION MIRAGE

L'indice de réfraction d'un milieu dépend de la température et aussi, pour un fluide, de la pression. L'effet photothermique induit donc, dans les milieux où il se produit, des variations d'indice dont la mesure peut constituer un moyen de caractérisation. Ces variations peuvent être détectées par les perturbations qu'elles apportent à la propagation d'un faisceau lumineux traversant,

par exemple, le fluide g au voisinage de l'échantillon. Ainsi, il est possible de mesurer les variations de chemin optique qui apparaissent le long de la direction de propagation d'un tel faisceau, en utilisant une méthode interférométrique comme nous le montrons dans l'expérience présentée en Annexe C. Mais comme les variations d'indice de réfraction ne se produisent pas de façon uniforme dans tout le milieu, le faisceau se trouve également dévié de sa trajectoire initiale. En effet, de la propagation de ces variations aussi bien que de leur amortissement résulte un gradient d'indice, orienté normalement à la surface de l'échantillon, qui est à l'origine de la déviation du faisceau. La méthode de détection par effet mirage consiste à mesurer cette déviation. Nous nous proposons, dans un premier temps, d'établir la relation existant entre la déviation du faisceau sonde et la température de surface puis de discuter la mise en oeuvre et la sensibilité de la méthode en fonction des contraintes expérimentales et des paramètres mis en jeu.

4.1. EXPRESSION DE LA DEVIATION

Dans ces expériences on utilise comme faisceau lumineux sonde un faisceau laser, en raison de sa grande cohérence spatiale. Le faisceau, dans son mode fondamental TEM₀₀, est en général focalisé au niveau de l'échantillon afin de pouvoir l'approcher au mieux de celui-ci. Il est caractérisé par une densité de répartition gaussienne de sa puissance lumineuse dans un plan perpendiculaire à sa direction de propagation :

$$\Phi(\tilde{r}) = \frac{2 \Phi_0}{\pi w^2} \exp(-2\tilde{r}^2/w^2) \quad (I_{52})$$

où $\tilde{r}$ est la coordonnée radiale de ce plan et w le rayon du faisceau à $1/e^2$.

Le plus souvent, les déviations mesurées n'excèdent pas 10^{-5} rd ; si l'on suppose que le faisceau interagit avec le milieu actif sur une longueur de 1 cm, le déplacement total correspondant est de 0,1 μ m, ce qui est beaucoup plus faible que le rayon du faisceau focalisé, habituellement de l'ordre de 50 μ m. Dans ces conditions, la trajectoire du centre du faisceau gaussien et par suite sa déviation, sont données par les lois de l'optique géométrique /13, 26/.

Considérons le schéma de la Figure I.7 ; la propagation d'un rayon lumineux initialement dirigé suivant Oz et parallèle à la surface de l'échantillon, est régie par l'équation du rayon, expression analytique du principe de Fermat /11/ :

$$\frac{d}{ds} \left(n \frac{d \vec{OM}}{ds} \right) = \vec{\text{grad}} n \quad (I_{53})$$

où s est l'abscisse curviligne du point M, mesurée sur le rayon, $\vec{OM}$ le vecteur position et n l'indice de réfraction. Cette équation se met sous la forme :

$$\frac{dn}{ds} \vec{T} + \frac{n}{R} \vec{N} = \vec{\text{grad}} n \quad (I_{54})$$

où $\vec{T}$ et $\vec{N}$ représentent respectivement la tangente et la normale à la trajectoire et R son rayon de courbure défini par :

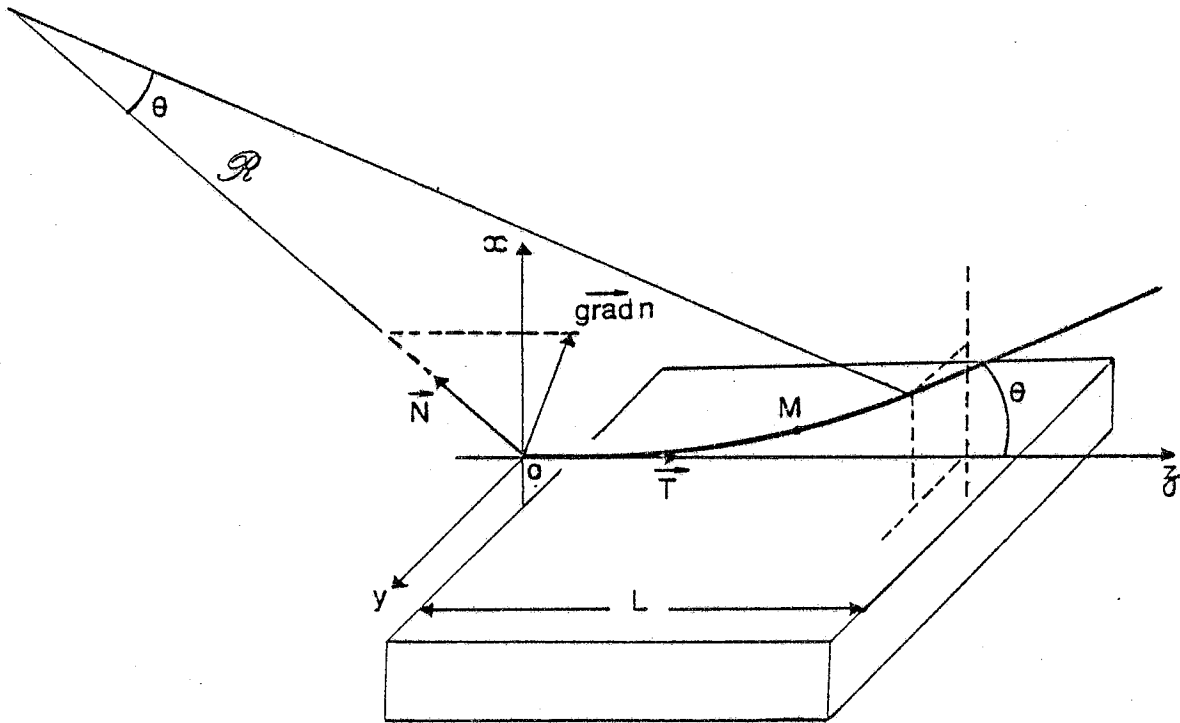


Fig. I.7 - Géométrie de la détection par effet mirage. Courbure du faisceau sonde.

$$\frac{1}{R} = \frac{d\theta}{ds} \quad (I_{55})$$

Ces deux dernières expressions montrent que :

- la trajectoire suivie est telle que son plan osculateur ($\vec{T}$, $\vec{N}$) contient $\overrightarrow{\text{grad } n}$.
- la déviation n'est due qu'à la composante du gradient normale à la trajectoire ; ainsi en projetant les deux membres de (I₅₄) sur $\vec{N}$, on obtient pour l'angle de déviation élémentaire :

$$\frac{d\theta}{ds} = - \frac{1}{n} \vec{N} \cdot \overrightarrow{\text{grad } n} \quad (I_{56})$$

Puisque les déviations observées sont très faibles (< 0,1 µm sur 1 cm), on peut confondre l'abscisse curviligne s avec l'abscisse de la direction initiale Oz de la trajectoire, sur toute la zone d'interaction du rayon avec le gradient. Ainsi, les composantes $d\theta_x$ et $d\theta_y$ suivant les directions Ox et Oy de l'angle de déviation élémentaire $d\theta$ sont données par :

$$\begin{aligned} d\theta_x &= - \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} dz \\ d\theta_y &= - \frac{1}{n} \frac{dn}{dy} dz \end{aligned} \quad (I_{57})$$

Dans le modèle monodimensionnel que nous avons considéré, les variations d'indice dans le fluide g n'ont lieu que suivant la direction Ox normale à la surface, de sorte que l'angle total de déviation s'écrit :

$$\Theta_x = \int_0^L \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} dz = \frac{L}{n_0} \frac{dn}{dx} \quad (I_{58})$$

où L est la longueur d'interaction et n_0 l'indice du milieu non perturbé. Finalement, l'amplitude complexe de la déviation périodique induite par les variations de température et de pression peut se mettre sous la forme :

$$\Theta_x = \frac{L}{n_0} \left[\frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial \tau}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial P} \frac{\partial p}{\partial x} \right] \quad (I_{59})$$

Sachant que dans un fluide quelconque l'indice de réfraction suit en général la loi de Clausius Mossoti /11/ :

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{1}{\rho} = \text{cte} \quad (I_{60})$$

on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial T} = C_n \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = - C_n \alpha_T \quad (I_{61})$$

$$\frac{\partial n}{\partial P} = C_n \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = C_n \chi_T \quad (I_{62})$$

avec $C_n = (n^2 - 1) (n^2 + 2) / 6n$

En introduisant $\alpha_T = \alpha_T / \chi_T$, (I₆₂) s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial P} = - \frac{1}{\alpha_T} \frac{\partial n}{\partial T} \quad (I_{63})$$

Comme nous l'avons déjà indiqué, la longueur de diffusion thermique μ_g est très inférieure à la longueur d'onde du son Λ_g , et donc la température du mode thermique varie beaucoup plus vite en fonction de la distance x que les grandeurs associées au mode acoustique. Pour cette raison, on

peut considérer que la température thermique est le seul terme à l'origine de la déviation mirage. Afin de montrer cela plus précisément, exprimons à partir de (I₅₉) l'angle de déviation à une distance x de la surface de l'échantillon dans les deux configurations traitées plus haut (§ 3.3.c) correspondant aux milieux ouvert et fermé :

- milieu ouvert (expressions (I₃₃) et (I₃₄))

$$\Theta_x = - \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \tau_0 \left[\sigma_g \exp(-\sigma_g x) - (1+j) \varepsilon'_\mu K_0 \exp(-j K_0 x) \right] \quad (I_{64})$$

- milieu fermé (expressions (I₃₉) et (I₄₀))

$$\Theta_x = - \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \tau_0 \left[\sigma_g \exp(-\sigma_g x) - (1-j) \varepsilon'_\mu K_0 \frac{\sin K_0 (x-l_g)}{\sin K_0 l_g} \right] \quad (I_{65})$$

Dans ces deux expressions, le rapport du terme acoustique au terme thermique en $x = 0$ vaut, en module, $\varepsilon'_\mu K_0 \mu_g$ qui, d'après (I₂₆), (I₃₅) est égal à $2(\pi \mu_g / \Lambda_g)^2$ soit $2 \varepsilon'_\mu^2$. Compte tenu des valeurs très faibles de ε'_μ (Annexe B) il apparaît clairement que la contribution du mode acoustique à la déviation est totalement négligeable. Ainsi, nous avons établi que la détection par effet mirage est uniquement sensible à la température relative au mode thermique dont la répartition a été donnée § 3.4. Finalement, l'angle de déviation à la distance x en fonction de la température de surface τ_0 , s'exprime simplement :

$$\Theta_x = \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial \tau_{th}}{\partial x} = - \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \sigma_g \tau_0 \exp(-\sigma_g x) \quad (I_{66})$$

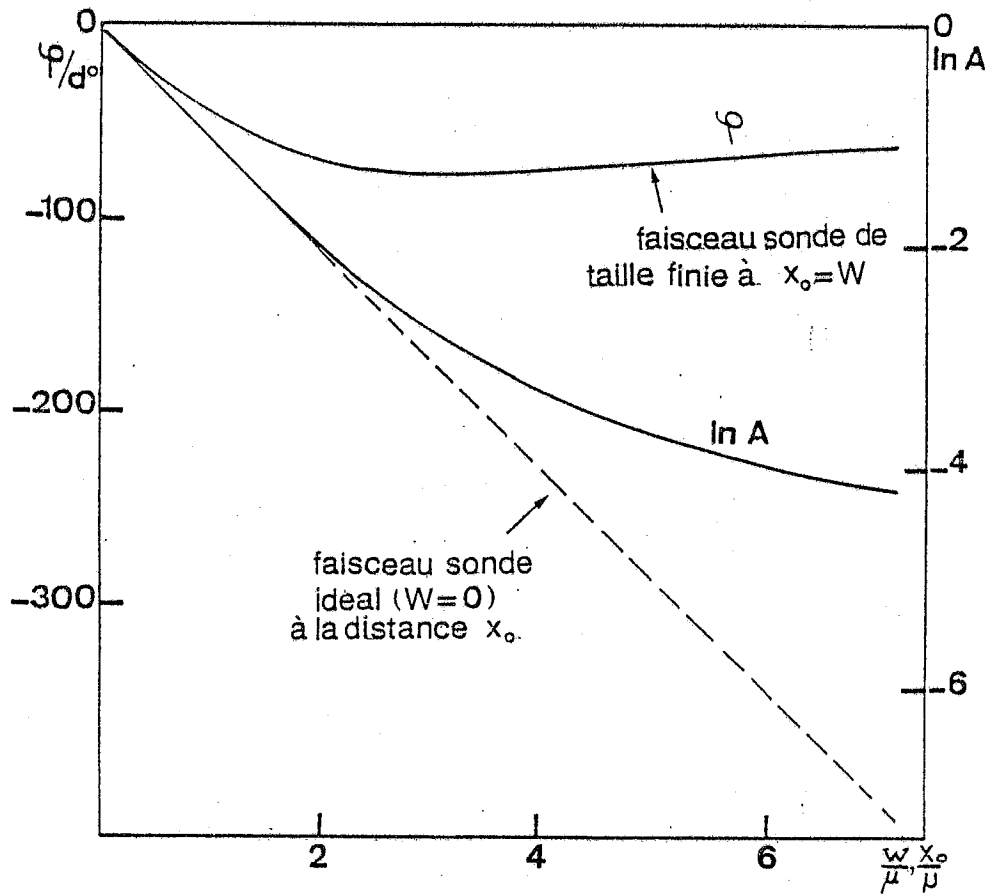


Fig. I.8 - Effet de la taille finie du faisceau sonde : variations théoriques de la phase et du logarithme népérien du module de la déviation θ en fonction du rapport du rayon w du faisceau sonde à la longueur de diffusion thermique μ_g , à une distance $x = w$. (---) cas d'un faisceau infiniment fin à la même distance : φ et $\ln A$ sont des fonctions linéaires de x/μ_g , soit de $\sqrt{f}$.

Remarquons que cette relation n'est valable que dans l'hypothèse où la taille du faisceau est petite devant celle de la distribution de température.

4.2. EFFET DE LA TAILLE FINIE DU FAISCEAU SONDE

D'après (I₆₆), la dépendance spatiale de $\Theta(x)$ est régie par le facteur $\exp(-\sigma_g x)$, avec $\sigma_g = (1+j)/\mu_g$, qui traduit la diffusion de la chaleur de la surface de l'échantillon au faisceau sonde. Si le rayon w du faisceau gaussien est très inférieur à la longueur de diffusion thermique μ_g , on peut considérer ce facteur exponentiel constant sur toute la largeur du faisceau et appliquer directement (I₆₆) pour évaluer l'angle de déviation. Le retard de phase introduit par ce facteur ainsi que le logarithme de son module sont égaux à $-x/\mu_g$, soit une fonction linéaire de $\sqrt{f}$. Cette dépendance est illustrée par la droite en pointillé de la Figure I.8. Cependant, à fréquence élevée, lorsque μ_g devient de l'ordre de grandeur de w , la relation (I₆₆) n'est plus valable et doit être convoluée par le profil gaussien (I₅₂) du faisceau sonde. La déviation du faisceau, dont le centre est situé à une distance x_0 de la surface de l'échantillon, s'écrit alors :

$$\Theta(x_0) = - \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \sigma_g \tau_0 \left[\frac{2}{\pi w^2} \int_0^\infty \exp(-\sigma_g x) \exp(-2(x-x_0)^2/w^2) dx \right. \\ \left. \int_{-\infty}^\infty \exp(-2y^2/w^2) dy \right] \quad (I_{67})$$

On constate que pour la solution à une dimension envisagée ici, seul le facteur $\exp(-\sigma_g x)$ est affecté. Le terme entre crochets de (I₆₇) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\exp(-\sigma_g x_0) \cdot \mathcal{G}(w/\mu_g, x_0) \quad (\text{I}_{68})$$

avec :

$$\mathcal{G}\left(\frac{w}{\mu_g}, x_0\right) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{2} \frac{x_0}{w} - \frac{\sigma_g w}{2\sqrt{2}}\right) \right] \exp\left(-\frac{\sigma_g^2 w^2}{8}\right) \quad (\text{I}_{69})$$

où erf désigne la fonction erreur. Finalement, la prise en compte de la taille finie du faisceau revient simplement à multiplier la déviation que subirait un faisceau infiniment fin situé en x_0 par la fonction $\mathcal{G}$ dépendant de la position moyenne (x_0) du faisceau, de son rayon w et, par μ_g , de la diffusivité du milieu et de la fréquence de modulation. La Figure I.8 montre le comportement de la phase et de l'amplitude de l'expression (I₆₇) en fonction du paramètre sans dimension w/μ_g et pour $x_0 = w$, c'est-à-dire pour un réglage optimum du faisceau sonde par rapport à la surface de l'échantillon. Lorsque $\mu_g > w$, on retrouve le comportement décrit au-dessus. Par contre, pour $\mu_g < w$, la décroissance de la phase et de l'amplitude est plus lente que pour un faisceau infiniment fin situé en x_0 (courbe pointillée), parce que le faisceau interagit alors avec une partie importante puis avec la totalité de l'onde thermique. Alors que l'amplitude n'est affectée qu'à partir de $w/\mu_g \approx 2$, la valeur de la phase, pour $w/\mu_g \approx 0,5$, s'écarte déjà de 10 % de celle que donnerait un faisceau idéal. De plus, aux grandes valeurs de w/μ_g , elle tend asymptotiquement vers une valeur proche de -45° , égale à la phase de la moyenne spatiale de la

température (proportionnelle à $(1-j)$) calculée sur une onde thermique.

Finalement, il apparaît qu'au-delà de certaines fréquences, l'effet de la taille finie du faisceau devient très important. Par exemple, en prenant $x_0 = w = 50 \mu\text{m}$, cet effet se manifeste à partir de 700 Hz ($w/\mu_g \approx 0,5$) dans l'air et à partir de quelques Hz seulement dans un liquide tel que l'eau. Ainsi, il doit être impérativement pris en compte, en particulier dans l'interprétation des mesures de phase en fonction de la fréquence. Dans le chapitre IV (§ 3), nous proposons une méthode expérimentale permettant de s'affranchir simplement de ce problème sans avoir recours à la déconvolution, très délicate, des mesures.

4.3. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

4.3.a) Description du montage

Le principe des montages expérimentaux que nous avons utilisés est rappelé Figure I.9. Le faisceau sonde est issu d'un laser He-Ne délivrant une puissance d'environ 1 mW, et focalisé au niveau de l'échantillon par une lentille de 6 cm de focale. Le rayon du faisceau au foyer de la lentille est alors de l'ordre de 50 μm . Après interaction avec le gradient thermique le faisceau est reçu par un capteur de position constitué par une cellule photovoltaïque au silicium à quatre quadrants, dont deux seulement sont utilisés. La cellule est soumise à une polarisation inverse qui assure un fonctionnement en mode photorésistif. Un filtre

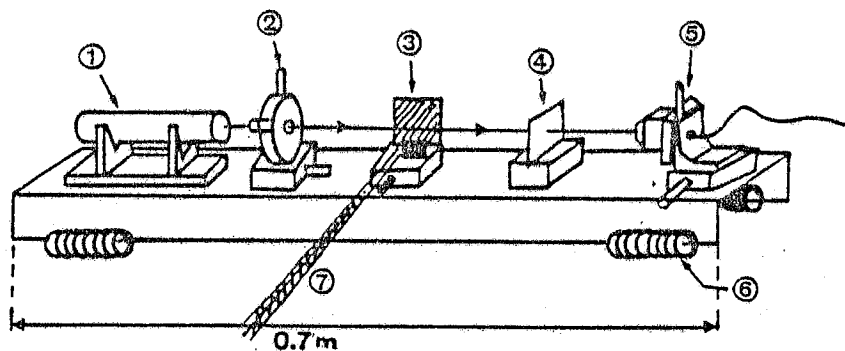


Fig. I.9 - Banc de détection mirage : (1) Laser He-Ne, (2) lentille convergente, (3) échantillon, (4) filtre interférentiel, (5) photodiode, (6) support amortisseur, (7) faisceau d'excitation.

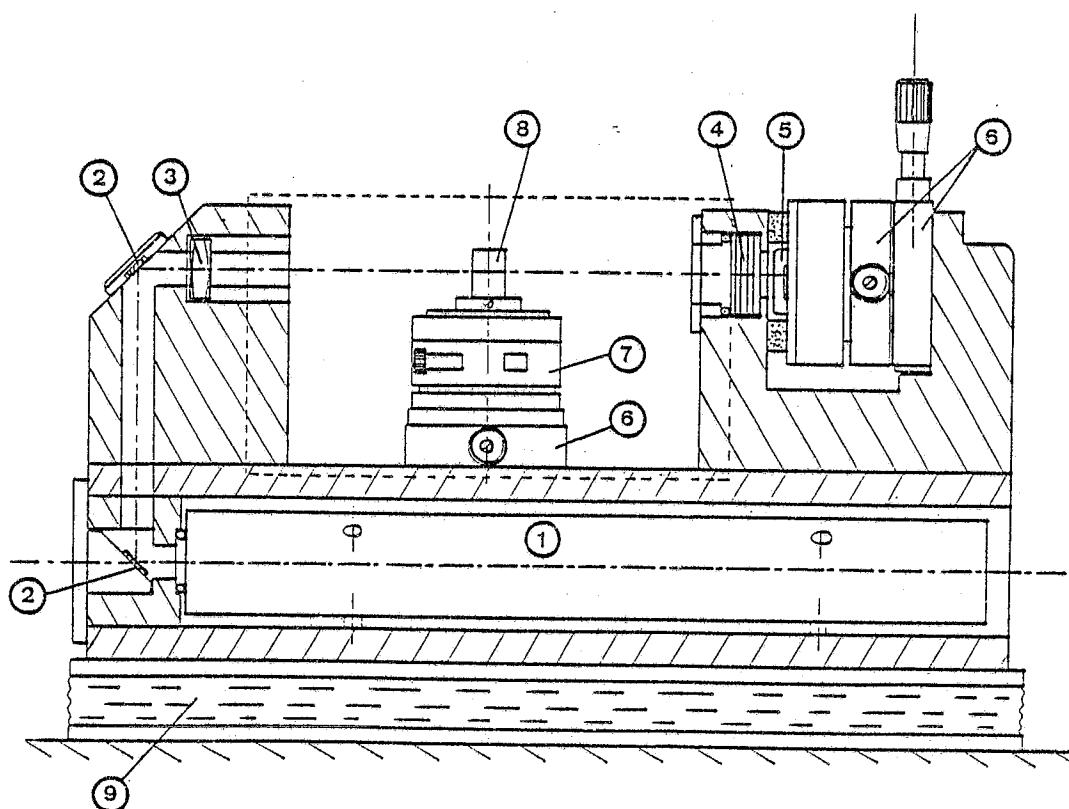


Fig. I.10 - Cellule compacte de détection mirage (conçue au laboratoire par F. Charbonnier et coll. /27/) : (1) laser He-Ne, (2) miroirs, (3) lentille convergente, (4) filtre interférentiel, (5) photodiode à quadrants, (6) platines de translation, (7) platine de rotation, (8) échantillon, (9) support amortisseur.

interférentiel est placé devant le capteur afin d'éliminer la lumière parasite provenant de l'excitation et diffusée par le montage. Les signaux électriques issus des deux voies de la cellule sont ensuite envoyés sur l'entrée différentielle d'un amplificateur à détection synchrone dont la fréquence de référence est fournie par le modulateur du flux d'excitation. L'emploi d'une procédure différentielle a pour avantage d'assurer une bonne réjection du bruit d'intensité du laser à la fréquence de travail, si l'on prend soin, avant la mesure, d'équilibrer les composantes continues des deux signaux.

Afin d'effectuer ce réglage ainsi qu'un positionnement correct de l'échantillon par rapport au faisceau sonde, il est nécessaire de prévoir, dans tout montage, les déplacements fins suivants :

- translations verticales et horizontales du capteur de position,
- translation horizontale et rotation autour d'un axe vertical du porte-échantillon.

Les autres éléments, laser et lentille, peuvent alors être rigidement fixés.

4.3.b) Sensibilité du montage.

Déviati on minimale détectable.

Nous venons d'indiquer que le choix d'un détecteur à quadrants permettait de s'affranchir du bruit d'intensité. Les autres facteurs limitant la sensibilité du montage sont les suivants :

- les vibrations mécaniques, dont le filtrage est bien assuré en isolant le banc de mesure de son support par des cales en caoutchouc,
- les courants d'air qui entraînent des fluctuations d'indice de réfraction sur la partie du trajet du faisceau sonde se trouvant à "l'air libre",
- le bruit de pointé propre au laser qui est important à basse fréquence puisqu'il varie comme l'inverse de celle-ci,
- les bruits d'origine électronique qui sont essentiellement, par ordre d'importance : le bruit de granulation de photodétecteurs, le bruit thermique de leur résistance de charge et le bruit dû à l'amplificateur.

Pour un montage classique, tel que celui de la Figure I.9, on obtient, à des fréquences supérieures à quelques dizaines de Hz un signal équivalent au bruit correspondant à un angle de déviation $\Theta_{min} = 10^{-9} \text{ rd}/\sqrt{\text{Hz}}$. Cependant, avec un ensemble de détection du type de celui présenté Figure I.10, récemment mis au point au laboratoire /27/, une amélioration notable de la détectivité a été obtenue. La structure compacte permet de réduire les composantes de bruit d'origine mécanique et convective de sorte qu'à basse fréquence, le bruit de pointé est dominant, alors qu'aux fréquences supérieures à 30 Hz, on atteint le bruit de granulation des photodiodes. Dans ces conditions, le plus petit signal détectable correspond à un angle de déviation Θ_{min} inférieur à $10^{-10} \text{ rd}/\sqrt{\text{Hz}}$. Nous avons utilisé un tel montage dans la dernière partie de ce travail.

4.4. INFLUENCE DU FLUIDE SONDE

Afin de traduire le seuil de sensibilité Θ_{min} en minimum de variation de température de surface détectable, τ_{min} , il est nécessaire de préciser la nature et le rôle privilégié du fluide dans lequel s'effectue la détection.

D'après (I67) et (I68) le module de la déviation du faisceau traversant le fluide en $x = w$ par exemple, peut s'écrire en fonction du module de la température de surface :

$$|\Theta(w)| = s_g |\tau_o| \quad (I70)$$

avec :

$$s_g = \frac{L}{n_o} \left| \frac{\partial n}{\partial T} \right| \frac{\sqrt{2}}{\mu_g} \exp \left(- \frac{w}{\mu_g} \right) \cdot \left| \mathcal{C} \left(\frac{w}{\mu_g}, w \right) \right| \quad (I71)$$

s_g qui s'exprime en radian par degré K, représente la sensibilité de la détection mirage. Puisque s_g dépend à la fois des propriétés optiques et thermiques du fluide sondé, nous allons montrer que le choix de ce dernier joue un rôle essentiel dans les performances obtenues. Afin de quantifier l'influence du fluide, évaluons s_g pour les trois milieux que nous avons utilisés et pour $w = 50\mu m$. Les données, relatives à chacun des fluides, nécessaires au calcul sont consignées dans le tableau suivant :

	air	eau à 20°C	CCl ₄
n_0	$1 + 3 \cdot 10^{-4}$	1,33	1,46
$\frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T}$ en K ⁻¹	$- 10^{-6}$	$- 5,3 \cdot 10^{-5}$	$- 4,5 \cdot 10^{-4}$
μ_g en m	$\frac{2,6 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{f}}$	$\frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{f}}$	$\frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{f}}$

(f : fréquence de modulation en Hz)

Les valeurs de la dérivée logarithmique de l'indice par rapport à la température sont estimées à partir de la relation (I_{6.1}) et des valeurs du coefficient de dilatation (Annexe A). Finalement, en introduisant ces données dans l'expression (I_{7.1}) et en utilisant pour la fonction $\mathcal{C}$ les valeurs déduites de la Figure I.8, nous obtenons, en fonction de la fréquence, les valeurs suivantes pour s_g , exprimées en rd.K⁻¹ (avec L = 1cm) :

f Hz	S _{air} (x10 ⁶)	S _{eau} (x10 ³)	S _{CCl4} (x10 ²)	$\frac{S_{eau}}{S_{air}}$	$\frac{S_{CCl4}}{S_{air}}$
1	5,3	2,7	2,9	500	5400
10	15	5,2	4,6	350	3000
100	44,5	3,7	2,4	80	540
1000	92	1,5	1,5	16	160

La disparité importante des valeurs obtenues pour les trois fluides envisagés tient à la fois aux valeurs différentes de $\partial n / \partial T$ et de la diffusivité thermique. Dans les conditions du présent calcul ($x = w = 50\mu\text{m}$, $f < 1000$ Hz) on

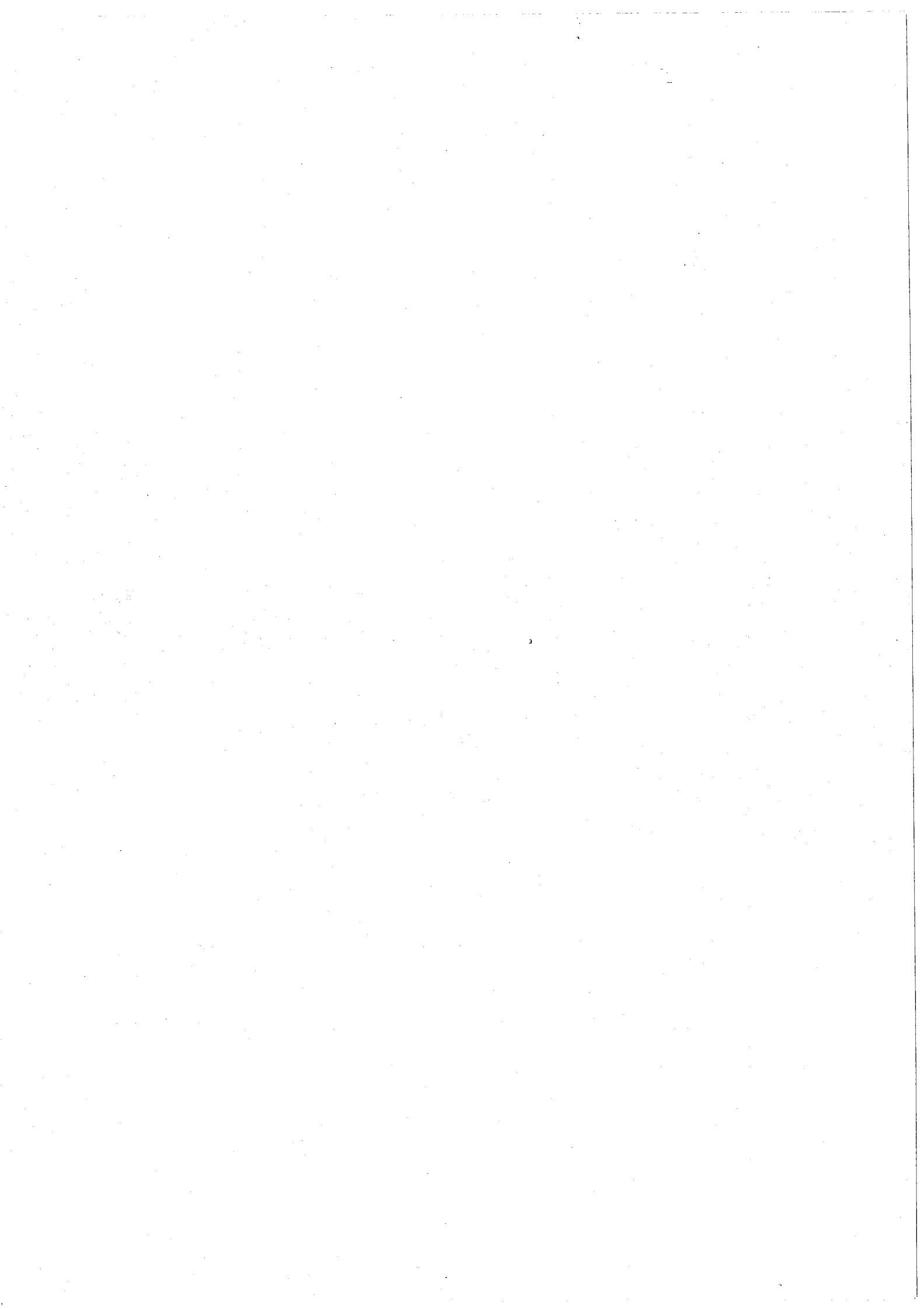
constate que pour un gaz, s_g croît avec la fréquence - presque comme $\sqrt{f}$ puisque $\exp(-w/\mu_g)$ varie seulement de 1 à 0,55 - alors que pour les deux liquides elle demeure pratiquement constante. Les deux dernières colonnes du tableau montrent le gain de sensibilité très important qui peut être attendu de l'utilisation d'un liquide plutôt que d'un gaz. Cependant remarquons que le gain observé expérimentalement est en général inférieur ; deux raisons peuvent expliquer cela :

- Pour des conditions expérimentales identiques (même échantillon, même éclairage) la température de surface τ_0 peut avoir des valeurs différentes selon que l'échantillon est baigné par un liquide ou un gaz. L'effusivité thermique des liquides étant environ 10^2 fois plus grande que celle d'un gaz (Annexe A) les pertes thermiques par conduction vers le liquide sont plus importantes et donc τ_0 est plus faible. Cependant nous verrons, dans le prochain chapitre, que cette différence reste en général bien inférieure à un ordre de grandeur.
- Dans un liquide, lorsque la fréquence croît, l'épaisseur de la couche thermique (quelques μ_g) devient rapidement faible comparée au rayon du faisceau sonde. Par exemple, dans CCl_4 , μ_g vaut environ 5 μm à 1 kHz ; dans ces conditions, l'obtention, non seulement du gain prévu plus haut, mais souvent aussi du signal de déviation lui-même exige que le parallélisme du faisceau sonde à l'échantillon soit réalisé avec une grande précision (à la minute d'arc près pour un échantillon d'environ 1 cm de large), délicate, voire impossible à atteindre. Ainsi, retenons que dans un liquide

les mesures ne peuvent être effectuées au-delà de quelques centaines de Hz. Par exemple μ_g vaut 10 μm à 500 Hz dans l'eau et à 250 Hz dans CCl_4 , alors que dans l'air cette valeur n'est atteinte qu'à partir de 65 kHz. Nous verrons, au chapitre IV, que nous avons pu effectuer des mesures dans l'air jusqu'à environ 80 kHz.

Compte tenu de ces réserves, les valeurs de s_g rapportées plus haut, ne permettent qu'une estimation de l'ordre de grandeur du minimum de température détectable $\tau_{\min}$. Par exemple, pour $\Theta_{\min} = 10^{-9}$ rd/ $\sqrt{\text{Hz}}$, une fréquence de modulation $f = 10$ Hz et une longueur d'interaction $L = 1$ cm, on obtient pour $\tau_{\min}$: $5 \cdot 10^{-5}$ K/ $\sqrt{\text{Hz}}$ dans l'air, $2 \cdot 10^{-7}$ K/ $\sqrt{\text{Hz}}$ dans l'eau, et $2 \cdot 10^{-8}$ K/ $\sqrt{\text{Hz}}$ dans CCl_4 . Remarquons que dans un liquide, le minimum de déviation détectable peut être, parfois, notablement augmentée ($\approx$ un ordre de grandeur) par la présence de particules en suspension.

En conclusion, il apparaît que l'utilisation d'un liquide permet, à basses fréquences, d'obtenir une exaltation de la sensibilité d'environ trois ordres de grandeur. Nous avons mis à profit cette propriété dans l'étude d'électrodes in situ (Chapitre II). Elle est également à l'origine du développement que connaît la méthode de détection mirage dans la spectroscopie des milieux faiblement absorbants. Dans ces expériences, CCl_4 est souvent choisi, en raison de la valeur élevée de $\partial n / \partial T$ et aussi de sa transparence dans le visible et le proche infrarouge.



C H A P I T R E I I

SUIVI IN SITU D'UN DEPOT ELECTROCHIMIQUE.

APPLICATION AU SYSTEME CUIVRE/PLATINE

1 -INTRODUCTION

Dès son apparition, la spectroscopie photoacoustique a été appliquée à l'étude spécifique de l'absorption d'espèces formées à la surface d'un échantillon. En particulier, Nordal et Kanstad /28/ ont montré qu'elle permettait d'obtenir aisément le spectre d'absorption infrarouge d'un film mince (quelques dizaines d'angströms d'épaisseur) d'oxyde, naturel ou formé électrochimiquement, sur un substrat d'aluminium. Par la suite, l'application des méthodes photothermiques à l'étude directe, in situ, du comportement d'une électrode au contact d'une solution a rapidement été envisagée. Dans les méthodes optiques in situ conventionnellement utilisées dans ce domaine /29/, telles que la réflectométrie et l'ellipsométrie, l'information relative à l'interface électrode-électrolyte est obtenue par la détection d'un faisceau lumineux après interaction avec la surface de l'électrode. Celle-ci doit, par conséquent, avoir subi un polissage soigneux afin de réduire les pertes par diffusion, qui affectent la sensibilité et la précision de ces mesures. L'électrode ainsi préparée a certes l'avantage de simplifier la modélisation ultérieure de sa surface, mais est souvent fort éloignée des électrodes rencontrées dans la pratique. Au contraire, la sensibilité d'une détection photothermique est uniquement liée à la puissance déposée dans l'échantillon, et donc indépendante de la qualité optique de la surface, si ce n'est, bien sûr par la variation de réflectivité que la rugosité peut induire. Ainsi, les études photothermiques effectuées dans ce domaine ont toutes portées sur des électrodes non préparées.

Plusieurs types de détection ont été employés. Les variations de température induites à la surface de l'électrode

par l'absorption d'un flux modulé, ont été mesurées soit directement par un thermistor collé sur l'électrode /30/, soit en utilisant une cellule photoacoustique dont la fenêtre est constituée par l'électrode elle-même /31, 32/, soit encore par un détecteur piézoélectrique /33/. Cependant, de toutes les techniques photothermiques, la détection mirage semble la mieux adaptée à l'étude in situ des propriétés d'un interface électrode-électrolyte, en raison de l'amplification du signal obtenue lorsque le fluide sondé est un liquide et des moins grandes contraintes géométriques (épaisseur, problème d'étanchéité) imposées à l'échantillon. De plus, nous verrons que, de par son principe, cette technique est sensible aux phénomènes de transport de masse qui accompagnent les processus électrochimiques.

Afin d'illustrer les capacités de la méthode, nous l'avons appliquée au suivi in situ d'un dépôt de cuivre sur une électrode de platine non polie. Le système cuivre/platine fait intervenir un dépôt en sous-tension : à des potentiels plus positifs que le potentiel de Nernst correspondant au dépôt du métal, une première couche d'atomes s'adsorbe sur la surface /34/. Un tel dépôt en sous-tension, observé sur nombre de systèmes métal/métal et dont l'origine a été attribuée à la différence existant entre les travaux de sortie du substrat et du métal adsorbé /34/, permet d'obtenir et de contrôler un recouvrement partiel de l'électrode en agissant simplement sur son potentiel.

Le dépôt électrochimique d'un métal sur un substrat métallique, en particulier le dépôt d'atomes en sous tension a fait l'objet d'un très grand nombre d'études par des méthodes

optiques in situ /35-39/. Outre que ces systèmes présentent un grand intérêt technologique, lié en particulier aux problèmes de catalyse, leur étude peut conduire à une meilleure compréhension des processus de chemisorption. En effet, la structure électronique des atomes adsorbés, et par suite, leurs propriétés physiques et chimiques sont fortement influencées par leur interaction avec la surface de substrat. Kolb et Coll. /37/ ont effectué une étude détaillée des propriétés optiques du système cuivre/platine par réflectométrie différentielle.

En premier lieu, nous préciserons la dépendance du signal photothermique vis-à-vis des propriétés optiques et thermiques d'une électrode métallique. Nous présenterons ensuite les deux dispositifs expérimentaux que nous avons envisagés, l'un mettant en oeuvre une modulation d'intensité, l'autre une modulation de polarisation. Dans l'exposé des résultats expérimentaux seront décrits les deux types de mesures que permet la détection mirage au cours d'un dépôt électrochimique, relatifs d'une part à la diffusion des ions au voisinage de l'électrode, et d'autre part aux variations de la réponse photothermique de celle-ci. Dans ce cas, l'emploi d'une modulation de polarisation permet, par la compensation de la réponse de l'électrode nue, d'isoler le signal induit par le dépôt et d'atteindre alors une sensibilité équivalente à un dixième de monocouche (couche monoatomique). Finalement, nous discuterons l'aspect quantitatif des résultats photothermiques que nous comparerons aux résultats des études réflectométriques en vue de dégager les limites de la méthode dans ce type d'applications.

2 - EXPRESSION DU SIGNAL PHOTOTHERMIQUE POUR UN ECHANTILLON TRES ABSORBANT.

Considérons l'expression générale (I₄₆) de la température de surface établie au paragraphe I.3.4. Dans le cas d'un échantillon métallique éclairé dans le visible ou l'infrarouge, le coefficient d'extinction k (partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe) est en général supérieur à 1, de sorte que pour son coefficient d'absorption, il vient :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} > 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Ainsi, la longueur de pénétration de la lumière définie par $1/\alpha$ est inférieure à 0,1 μm , soit, en général, très faible par rapport à l'épaisseur et la longueur de diffusion thermique du métal (de l'ordre du mm à 10 Hz, Annexe A). On peut donc écrire :

$$1/\alpha \ll \mu_s \quad \text{et} \quad 1/\alpha \ll l_s \quad (\text{II}_1)$$

Ces deux conditions reviennent à considérer dans le traitement du problème thermique que l'énergie est déposée à la surface de l'échantillon. Dans l'expression (I₄₆), elles permettent de poser :

$$|\hat{r}| = \frac{\alpha \mu_s}{\sqrt{2}} \ll 1 \quad \text{et} \quad \exp(-\alpha l_s) = 0 \quad (\text{II}_2)$$

La température de surface s'écrit alors :

$$\tau = \frac{\eta(1-R) \Phi_0}{2\hat{k}_s \sigma_s} \left[\frac{(b+1)d^+ - (b-1)d^-}{(g+1)(b+1)d^+ - (g-1)(b-1)d^-} \right] \quad (\text{II}_3)$$

L'angle de déviation du faisceau sonde, proportionnel à τ_0 , est ensuite obtenu simplement à partir de l'expression (I₆₇).

Il est intéressant d'envisager deux cas limites, pour lesquels une condition supplémentaire ordonnant l_s et μ_s permet de simplifier encore le terme sans dimension entre crochets ; soit :

- cas d'un échantillon thermiquement épais : $1/\alpha \ll \mu_s \ll l_s$

On a : $d^+ \rightarrow \infty$ et $d^- \rightarrow 0$

d'où :

$$\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o}{2\hat{k}_s \sigma_s} \left[\frac{1}{g+1} \right] \quad (\text{II}_4)$$

Comme : $\hat{k}_s \sigma_s = \frac{(1+j)}{\sqrt{2}} \sqrt{\Omega} e_s \quad (\text{II}_5)$

il vient :

$$\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o \sqrt{2}}{(1+j) \sqrt{\Omega}} \frac{1}{(e_g + e_s)} \quad (\text{II}_6)$$

Il apparaît ici que τ_o ne dépend des propriétés thermiques du fluide et du solide que par leur effusivité respective e_g et e_s .

- Cas d'un échantillon thermiquement mince : $1/\alpha \ll l_s \ll \mu_s$

On a : $d^\pm \approx 1$

d'où : $\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o}{2\hat{k}_s \sigma_s} \left[\frac{1}{g+b} \right] \quad (\text{II}_7)$

ou encore :

$$\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o \sqrt{2}}{(1+j)\sqrt{\Omega}} \frac{1}{(e_g + e_b)} \quad (\text{II}_8)$$

Cette dernière expression montre que la température de surface d'un tel échantillon ne dépend plus de ses propriétés thermiques mais plutôt de celles du milieu arrière dont l'effet devient prépondérant - on passe de (II₆) à (II₈) en remplaçant

simplement e_s par e_b . La valeur du rapport des effusivités g , du fluide à l'échantillon, en considérant un métal (s) au contact d'une solution aqueuse (g) est de l'ordre de 0,1 (Annexe A). Le choix d'un milieu arrière moins conducteur de la chaleur que l'échantillon permet alors d'augmenter d'un facteur $1/(g+b)$ le signal photothermique par rapport à celui que donnerait un échantillon thermiquement épais. Par exemple, dans l'expérience que nous décrivons plus loin, nous utilisons une électrode de platine thermiquement mince collée sur verre : en négligeant la présence de la colle, nous avons $b = e_b/e_s \approx 0,1$ (Annexe A) et le gain attendu est d'environ 5.

Finalement, pour un échantillon métallique, quelle que soit son épaisseur, le signal photothermique S ne dépend de ses propriétés optiques que par $(1-R)$ qui représente la fraction de l'énergie incidente qui pénètre dans le métal ; nous écrirons simplement :

$$S = S_0 \cdot \Phi_0 \cdot (1-R) \quad (II_9)$$

où S_0 contient les caractéristiques thermiques et géométriques du système et de la détection. Par ailleurs, la couche déposée électrochimiquement, qui présente une très faible épaisseur, au plus quelques dizaines d'angströms, est elle-même thermiquement mince et donc, comme nous venons de le voir, intervient de façon négligeable dans le phénomène de conduction de la chaleur. En conséquence, elle n'affecte la température de surface que par les variations de réflectivité ΔR qu'elle induit ; le signal obtenu au cours du dépôt s'exprime alors :

$$S = S_0 \cdot \Phi_0 \cdot [1-(R+\Delta R)] \quad (II_{10})$$

R désignant la réflectivité de l'électrode nue.

3 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Nous avons envisagé successivement deux configurations expérimentales schématiquement décrites sur les Figures II.1 et II.2. Elles se distinguent à la fois par le type de modulation (modulation d'intensité ou de polarisation) du faisceau d'excitation et par son angle d'incidence sur la surface de l'électrode. En premier lieu, considérons les éléments communs à ces deux montages. La cellule électrochimique est une cuve de silice à faces parallèles de 1 cm^2 de section ; ce choix a été fait en vue de limiter les perturbations dans la propagation du faisceau sonde lors de la traversée de la solution (particules en suspension) et des fenêtres de la cuve. L'électrode de travail est une feuille de platine de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et de $\approx 1\text{ cm}^2$ de surface, collée au moyen d'une résine inerte sur une lame de verre ; elle est immergée dans une solution normale de H_2SO_4 dans laquelle sont ensuite ajoutés des ions Cu^{2+} en concentration 10^{-3} M . Ces solutions sont préparées à partir d'eau tridistillée. Une grille de platine, située face à l'électrode de travail, est utilisée comme contre électrode ; une ouverture pratiquée dans la grille permet le passage du faisceau d'excitation. La cellule est hermétiquement close ; une circulation d'azote gazeux, au-dessus puis dans la solution assure une désoxygénation de celle-ci. Ce barbotage peut être maintenu durant les mesures en raison de l'insensibilité de la détection aux bruits d'origine acoustique. Les potentiels sont repérés par rapport à une électrode de référence à K_2SO_4 saturée, dont le potentiel est situé à $+ 0,65\text{ V}$ de celui de l'électrode normale à hydrogène. En raison du peu de place

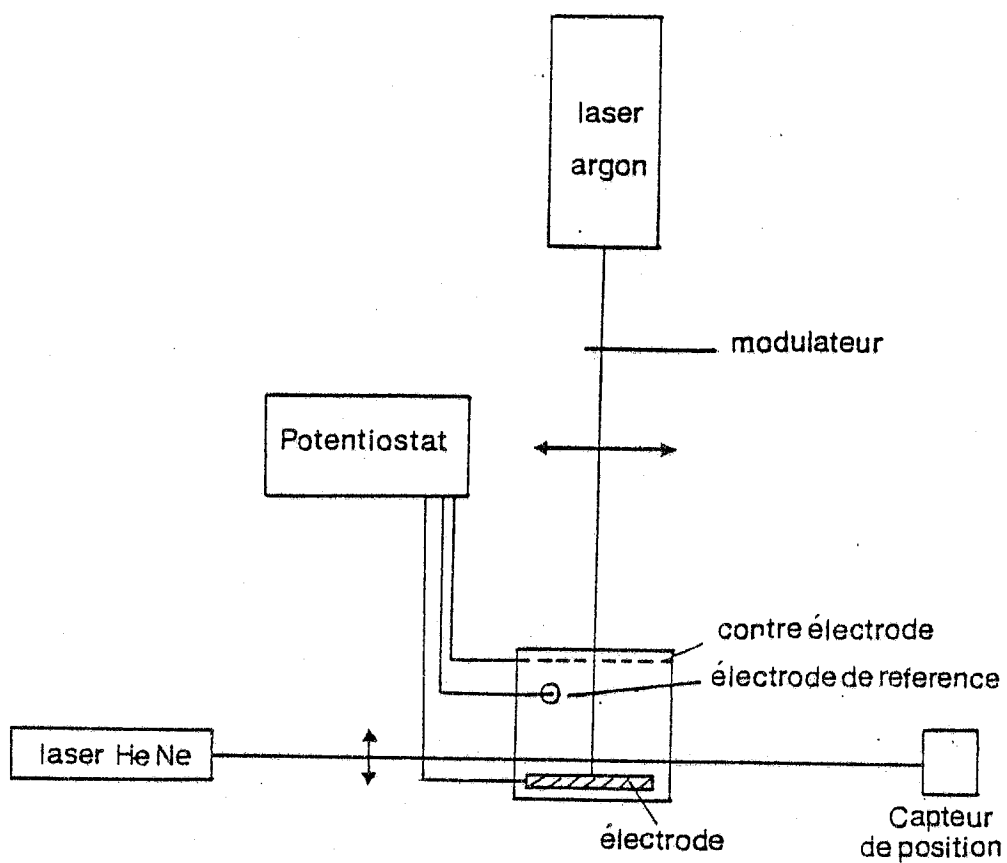


Fig. II.1 - *Montage 1* : le faisceau d'excitation est modulé en intensité ; il éclaire l'électrode sous incidence normale.

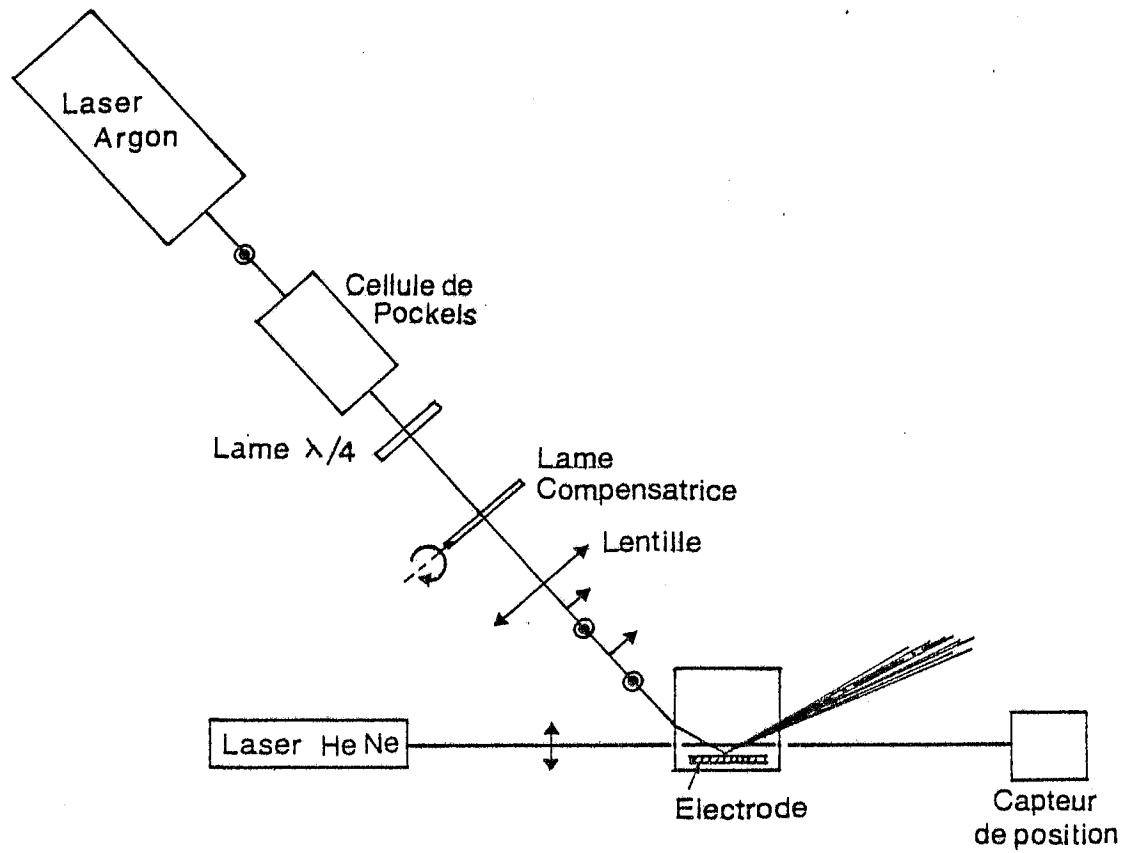


Fig. II.2 - Montage 2 : le faisceau d'excitation est modulé en polarisation ; il éclaire l'électrode sous forte incidence.

disponible dans la cellule, l'électrode de référence est plongée dans une seconde cuve contenant la même solution et reliée à la première par un pontage. Enfin, le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat piloté par un générateur de signaux. Le faisceau d'excitation est issu d'un laser à argon ionisé fonctionnant sur la raie $\lambda = 4579 \text{ \AA}$ et délivrant une puissance d'environ 200 mW. Les caractéristiques du banc de détection mirage sont celles qui ont été décrites dans le chapitre précédent (Figure I.9).

3.1. MONTAGE 1 - MODULATION D'INTENSITE

Dans ce montage (Figure II.1) l'électrode est éclairée sous incidence normale par un faisceau modulé mécaniquement en intensité à une fréquence de 30 Hz. Le signal initial présenté par l'électrode nue s'exprime par la relation (II₉) ; en raison de la faible réflectivité du platine à la longueur d'onde utilisée ($R \approx 0,6$) ce signal est d'environ deux ordres de grandeur plus important que celui, proportionnel à ΔR , induit par le dépôt. Ainsi, nous verrons que la reproductibilité des mesures effectuées avec un tel montage, durant le dépôt et la dissolution, se trouve partiellement affectée par la présence du fort signal induit par l'électrode.

3.2. MONTAGE 2 - MODULATION DE POLARISATION

En vue d'améliorer la stabilité et la sensibilité de la mesure, nous avons cherché un procédé instrumental permettant de s'affranchir du signal de l'électrode nue. En effet, il est connu que les difficultés rencontrées lors de la détection d'un faible signal sur un grand (dérives du fond continu) peuvent

être surmontées par une compensation en temps réel de ce dernier. Dans ce but, nous avons utilisé une modulation de polarisation en mettant à profit la différence que présentent, sous incidence oblique, les réflectivités relatives aux polarisations parallèle (notée // ou (p)) et perpendiculaire (notée $\perp$ ou (s)) au plan d'incidence. Pour une surface lisse de platine, à la longueur d'onde considérée, l'évolution de ces réflectivités en fonction de l'angle d'incidence, est présentée Figure II.3. L'électrode étant éclairée sous une incidence voisine de 70° , un modulateur électrooptique suivi d'une lame quart d'onde, orientés de telle sorte que leurs lignes neutres soient à 45° de la polarisation (verticale) du laser d'excitation, permettent d'obtenir une lumière dont la polarisation est modulée dans les directions $\perp$ et // au plan d'incidence (horizontal) sur l'électrode (Figure II.2). Dans ces conditions, le flux incident suivant chacune des polarisations s'écrit :

$$\Phi_{p,s} = \frac{\Phi_0}{2} [1 \pm \sin(\psi_0 \cos \Omega t)] \quad (\text{II}_{11})$$

où Φ_0 désigne le flux incident sur le modulateur et $\psi_0 \cos \Omega t$ le déphasage induit par effet Pockels entre les deux polarisations parallèles aux lignes neutres du modulateur, et proportionnel à la tension sinusoïdale appliquée. Puisque l'on ne détecte que le signal induit à la fréquence fondamentale, nous limitons le développement de (II₁₂) aux deux premiers termes, soit :

$$\Phi_{p,s} = \frac{\Phi_0}{2} [1 \pm 2 J_1(\psi_0) \cos \Omega t] \quad (\text{II}_{12})$$

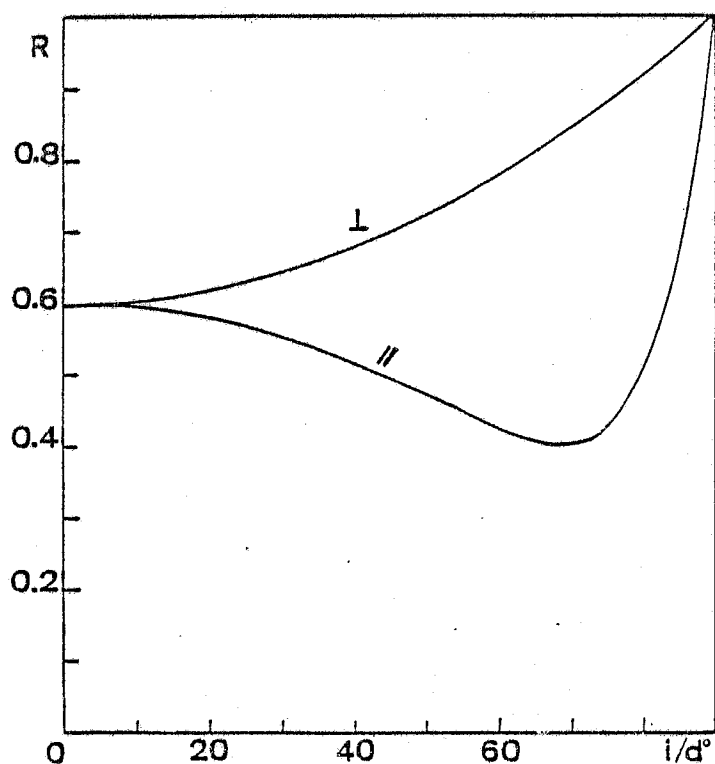


Fig. II.3 - Variations théoriques des réflectivités d'une électrode de platine lisse immergée dans une solution aqueuse en fonction de l'angle d'incidence et pour les polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Valeurs des indices utilisées pour le calcul : solution $n = 1,33$; platine $n = 1,46$; $k = 3,41$ /40/.

où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1. Cette expression du flux modulé est identique, au facteur $2 J_1(\varphi_0)$ près, à celle posée lors du traitement théorique exposé au premier chapitre qui supposait une modulation sinusoïdale d'intensité. Ainsi, en considérant simultanément les polarisations // et $\perp$ dont les flux respectifs sont en opposition de phase, l'amplitude complexe du signal photothermique à la pulsation Ω s'écrit :

$$S = S_0 [\Phi_{0p}(1-R_p) - \Phi_{0s}(1-R_s)] \quad (II_{13})$$

où $\Phi_{0p} = \Phi_{0s} = 2J_1(\varphi_0)\Phi_0$

$$\text{Soit encore :} \quad S = S_0 \Phi_{0s} [R_s - R_p] \quad (II_{14})$$

Remarques

- i) une orientation incorrecte de la polarisation incidente, des axes du modulateur ou de la lame quart d'onde, ou encore du plan d'incidence les uns par rapport aux autres, ne se traduit, en principe, que par une dégradation du taux de modulation (Φ_{0s}/Φ_0).
- ii) l'utilisation d'une lame quart d'onde fait apparaître $\sin(\varphi_0 \cos \Omega t)$ plutôt que $\cos(\varphi_0 \cos \Omega t)$ dans (II₁₁) et donc $J_1(\varphi_0) \cos \Omega t$ plutôt que $J_2(\varphi_0) \cos 2 \Omega t$ comme premier terme périodique du développement (II₁₂), ce qui permet de limiter la tension appliquée au modulateur, J_1 augmentant plus rapidement que J_2 avec φ_0 , et, en outre, d'obtenir un signal à la fréquence fondamentale.
- iii) Les réflexions sous incidences obliques que subit le faisceau incident sur la face d'entrée de la cuve par exemple, entraînent un déséquilibre (quelques %) entre Φ_{0p} et Φ_{0s} .

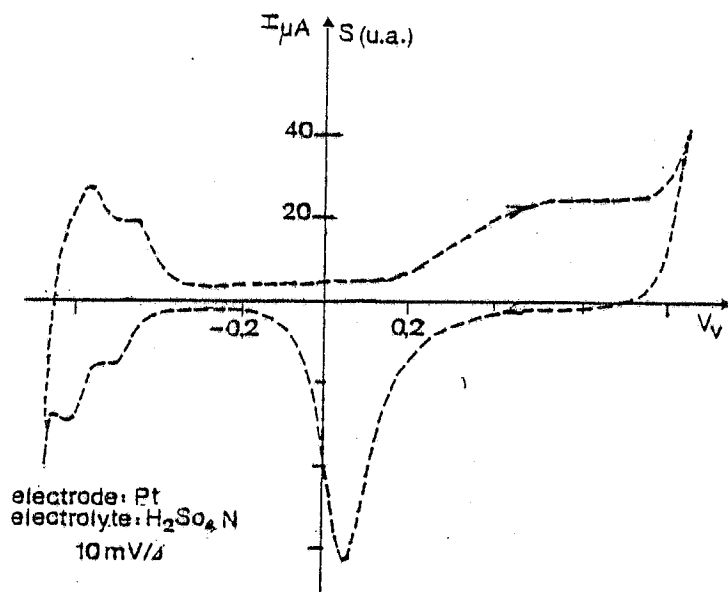


Fig. II.4 - Voltamogramme de l'électrode de platine dans une solution normale de H_2SO_4 après 30 cycles - Electrode de référence : K_2SO_4 saturé. Vitesse de balayage : 10 mV/s.

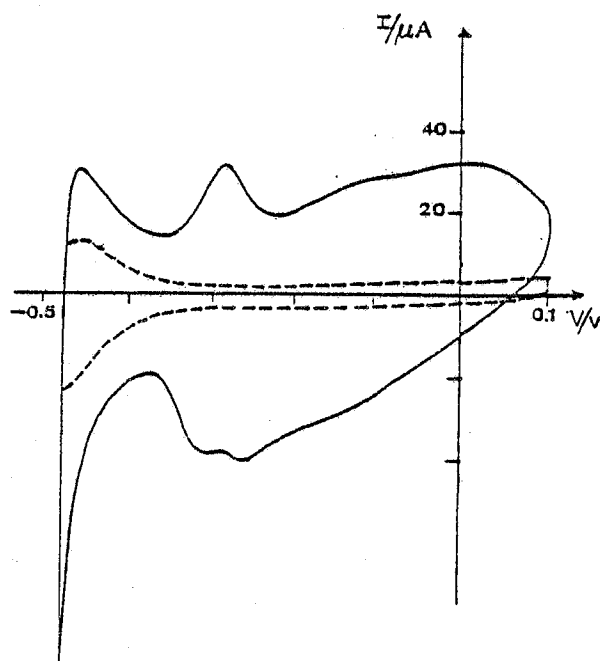


Fig. II.5 - Voltamogramme entre 0,1 V et -0,475 V de l'électrode de platine : (-----) dans une solution normale de H_2SO_4 ; (—) après addition à la solution d'ions Cu^{2+} en concentration 10^{-3} molaire. Electrode de référence K_2SO_4 saturé. Vitesse de balayage : 10 mV/s.

Afin d'annuler le signal photothermique initial dû à l'électrode nue, il suffit, d'après (II.13), d'ajuster le rapport Φ_{0p}/Φ_{0s} de sorte que :

$$\frac{\Phi_{0p}}{\Phi_{0s}} = \frac{1-R_s}{1-R_p} \quad (\text{II.15})$$

D'après les données de la Figure II.3, pour le platine sous une incidence de 70° , ce rapport vaut $\approx 0,25$.

Une telle compensation est réalisée en intercalant entre l'ensemble de modulation et la cuve une ou plusieurs lames de verre convenablement inclinées. Par exemple, une lame de verre sous incidence de Brewster permet de réaliser un rapport d'environ 0,7. Le signal photothermique, désormais s'écrit :

$$S = S_0 \Phi_{0s} \left[\Delta R_s - \left(\frac{1-R_s}{1-R_p} \right) \Delta R_p \right] \quad (\text{II.16})$$

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. MESURES ELECTROCHIMIQUES

L'électrode préalablement nettoyée chimiquement est plongée dans la solution normale d'acide sulfurique où elle est soumise à des balayages cycliques de potentiel entre $-0,65$ V et $+0,9$ V ; ces limites correspondent aux seuils des dégagements gazeux d'hydrogène et d'oxygène, respectivement. Après quelques dizaines de cycles qui permettent un nettoyage électrochimique de l'électrode par oxydation des impuretés adsorbées, l'allure du voltammogramme (courbe intensité-potentiel) se stabilise selon la courbe présentée Figure II.4. Au cours du balayage anodique de potentiel, de $-0,65$ à $+0,9$ V apparaissent

successivement deux pics de courant dus à la désorption de l'hydrogène puis à partir de +0,2 V, le palier de courant relatif à l'adsorption de l'oxygène. Le balayage inverse est caractérisé, à $\approx +0,1$ V par le pic de réduction de l'oxygène et vers -0,4 V par l'adsorption de l'hydrogène qui donne naissance à deux pics symétriques des pics de désorption mentionnés plus haut.

La Figure II.5 montre le voltammogramme obtenu après addition des ions Cu^{2+} à la solution. Lors du balayage cathodique, la réduction des ions et corrélativement l'adsorption des atomes de cuivre commence à partir de +0,1 V. Pour un potentiel d'environ -0,45 V, voisin du potentiel de Nernst du couple Cu/Cu^{2+} , on obtient une couche monoatomique (monocouche) complète ; au-delà, débute la formation d'un dépôt épais. Remarquons que, pour ce système, l'adsorption (et la désorption) en sous-tension de la première monocouche, a lieu dans une zone de potentiel située en dehors de l'adsorption d'hydrogène et de la formation d'oxyde, comme le montre la courbe en pointillés obtenue en l'absence d'ions Cu^{2+} . Cette dernière courbe sert de ligne de base pour le calcul de la quantité de cuivre déposé. Ainsi, pour la quantité d'électricité nécessaire à la formation de la monocouche, on obtient :

$Q_{mc} \approx 500 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$, soit $1,5 \cdot 10^{13}$ atomes/ cm^2 . Le recouvrement d de l'électrode est ensuite calculé par la relation :

$$d = Q/Q_{mc} \quad (\text{II.17})$$

4.2. MISE EN EVIDENCE DE LA DIFFUSION DES IONS Cu^{2+}

Les processus électrochimiques, tels que le dépôt ou la dissolution d'un film sur une électrode, donnent naissance, au voisinage de celle-ci, à un gradient de concentration et à une diffusion de l'espèce concernée. La diffusion de matière, au même titre que la diffusion de chaleur, perturbe les propriétés optiques du milieu où elle se produit ; en particulier, le gradient de concentration induit un gradient d'indice de réfraction. Aussi, très tôt, des méthodes optiques ont-elles été appliquées à la visualisation spatio-temporelle de couches de diffusion. Elles faisaient appel à des techniques interférométriques /41/ sensibles aux différences de chemins optiques. Plus récemment, il a été montré /42/ que le profil de concentration d'une espèce absorbante peut être déterminée par la mesure de l'absorption d'un pinceau lumineux se propageant parallèlement à l'électrode. Puisque la détection mirage est directement sensible au gradient d'indice, nous allons montrer sur le système envisagé ici, qu'elle peut constituer dans les études de transport de masse, une méthode intéressante et facile à mettre en oeuvre expérimentalement.

Nous avons utilisé, pour la détection, la configuration présentée plus haut (montages 1 et 2) en absence de source chauffante. Lors du dépôt et de la dissolution du film de cuivre, le gradient d'ions Cu^{2+} qui apparaît dans la solution dévie notablement le faisceau sonde. La déviation est mesurée directement par la différence des signaux issus des deux diodes du détecteur. Le choix d'une faible vitesse de balayage du potentiel (5 mV/s) et de dépôt permet d'enregistrer ce signal

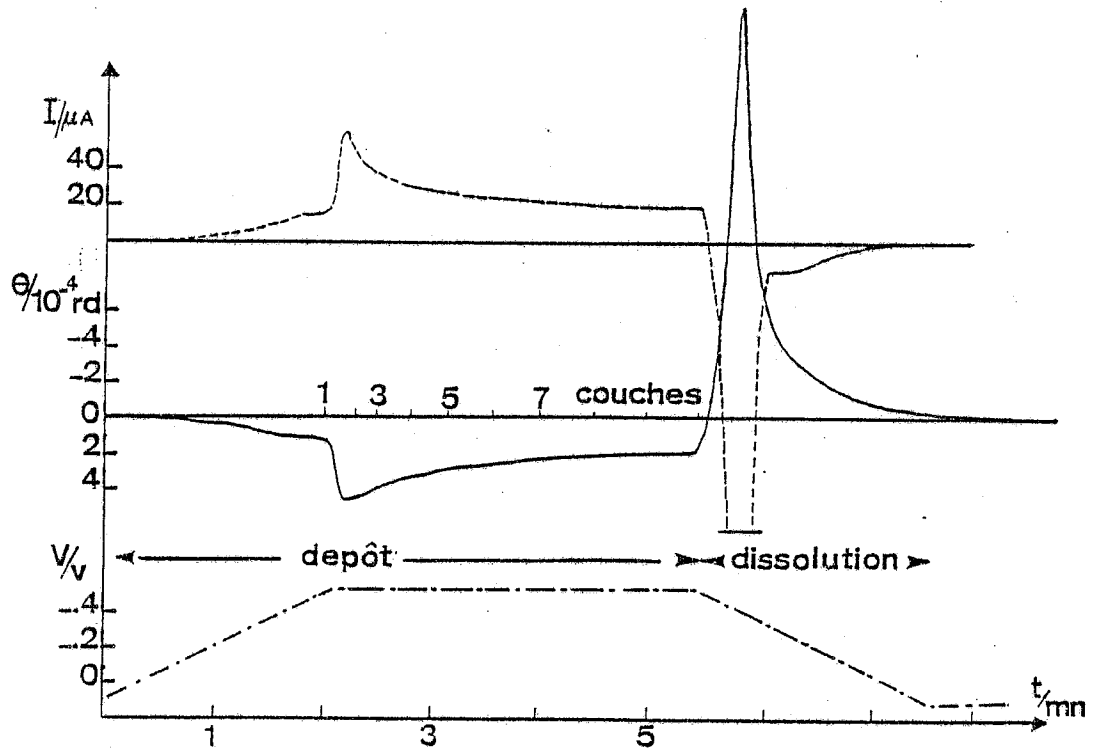


Fig. II.6 - Déviation continue du faisceau sonde lors du dépôt et de la dissolution de 10 monocouches d'atomes de cuivre sur l'électrode de platine : (-----) courant ; (—) déviation ; (— · — · —) potentiel ; vitesse de balayage : 5 mV/s.

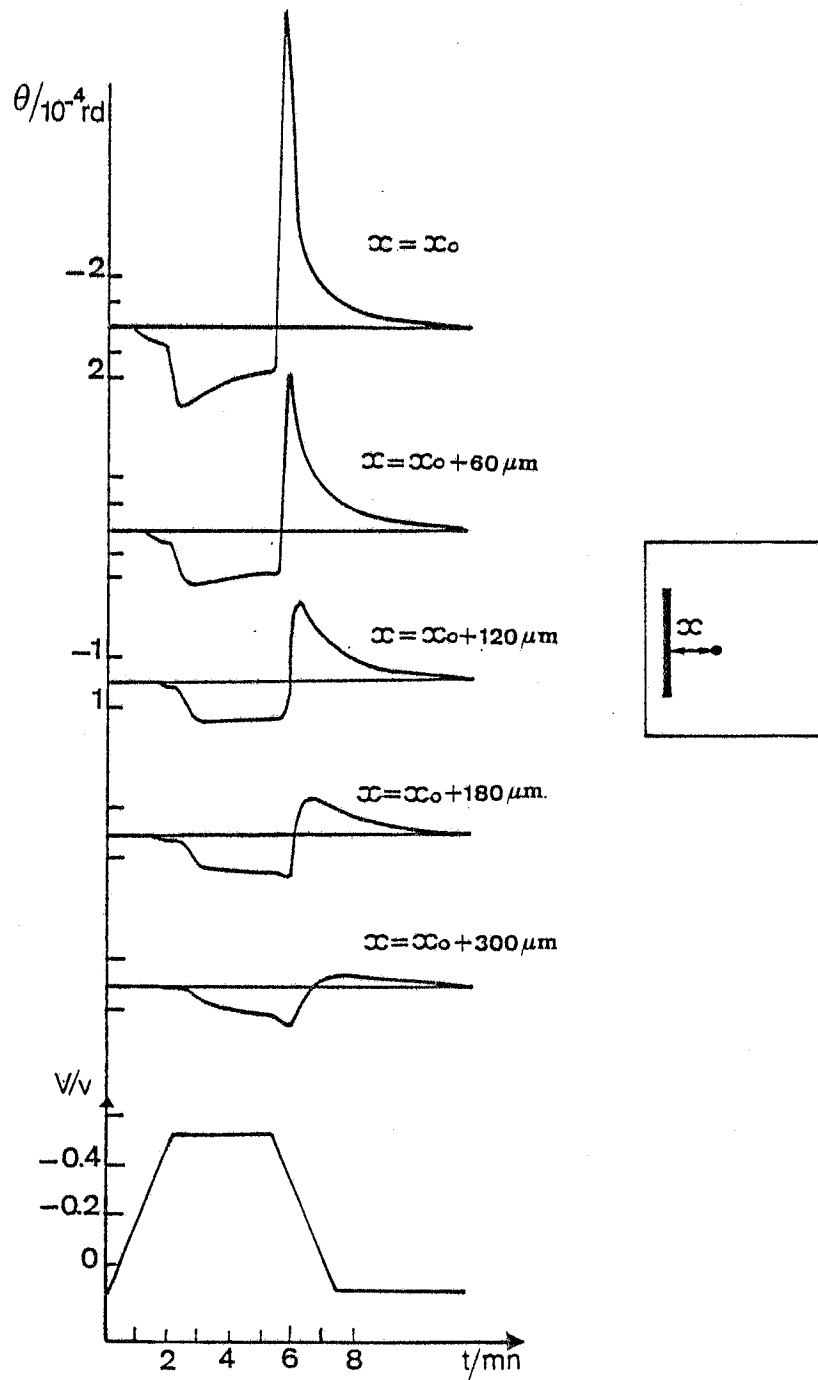


Fig. II.7 - Evolution de la déviation continue du faisceau sonde en fonction de sa distance à l'électrode, lors du dépôt et de la dissolution de 10 monocouches d'atomes de cuivre sur l'électrode de platine. Vitesse de balayage : 5 mV/s.

transitoire sur un enregistreur graphique dont la constante de temps est de 0,3 s sans qu'il subisse de distorsion.

La Figure II.6 montre l'évolution du signal de déviation obtenu lors d'un cycle où une quantité de cuivre équivalente à une dizaine de monocouches est déposée puis dissoute. Le faisceau sonde d'un diamètre de 100 μm est située à 50 μm de la surface de l'électrode. A l'issue du dépôt de la première monocouche, la déviation est de $\approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ rd, alors que la dissolution rapide du dépôt épais induit une déviation de signe opposé valant $\approx 2,3 \cdot 10^{-3}$ rd. Cependant, remarquons que, dans ce cas, le déplacement sur la diode est de l'ordre de 1 mm, soit le tiers du diamètre du faisceau à cet endroit, de sorte que la linéarité du signal en fonction du déplacement n'est plus assurée. La Figure II.7 présente des enregistrements effectués pour un même cycle mais à des distances croissantes de l'électrode.

L'angle de déviation induit par un gradient de concentration suivant la direction x normale à l'électrode s'exprime, d'après la relation (I.5.8) :

$$\theta = \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial \tilde{C}} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \quad (\text{II.18})$$

où $\tilde{C}$ désigne la concentration et L la longueur d'interaction du faisceau avec le gradient. Pour être valable cette expression doit en fait, être intégrée sur le profil gaussien du faisceau sonde (voir § I.4.2).

Une solution aqueuse de CuSO_4 présente autour de la concentration molaire et pour $\lambda = 0,59 \mu\text{m}$ un coefficient

$\partial n / \partial \tilde{C}$ de $2,4 \cdot 10^{-2}$ litre/mole /41/. Nous allons voir que cette valeur, ou tout au moins son ordre de grandeur, demeure valable à la concentration 10^{-3} M de la solution utilisée ici. En effet, considérons la dissolution du dépôt épais mentionnée ci-dessus, soit environ $1,4 \cdot 10^{16}$ ions/cm² (≈ 9 monocouches). En supposant que la déviation maximum est créée lorsque les ions emplissent le volume occupé par le faisceau (section 10^{-4} cm², $L = 1$ cm), le gradient de concentration moyen vu par le faisceau, est de l'ordre de 20 moles/litre.m. D'après (II₁₈) on obtient alors $\partial n / \partial \tilde{C} \approx 10^{-2}$ litre/mole, voisin de la valeur donnée plus haut. Cherchons maintenant à exprimer la sensibilité que peut atteindre une telle mesure. Avec une constante de temps de 0,3 s, le bruit du montage de détection mirage à la fréquence nulle, est équivalent à un angle de $\approx 2,5 \cdot 10^{-7}$ rd. Le plus faible gradient de concentration mesurable, moyenné sur la largeur du faisceau vaut donc $\approx 10^{-3}$ mole/litre.m, pour $L = 1$ cm et $\partial n / \partial \tilde{C} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ litre/mole. Ceci correspond à l'interaction de $6 \cdot 10^9$ ions Cu²⁺ avec le faisceau sonde, soit encore à la dissolution de $0,5 \cdot 10^{-3}$ monocouche.

A la suite de ce travail, Mandelis et coll. /43/ ont développé une analyse théorique rigoureuse de l'interaction d'un faisceau gaussien avec un gradient de concentration en vue d'applications à l'électrochimie ou à la chromatographie /44/. Par ailleurs, Decker et coll. /45/ ont récemment repris l'expérience que nous venons de décrire en se plaçant en régime harmonique, c'est-à-dire en imposant une modulation sinusoïdale au courant qui traverse la cellule électrochimique. Le flux d'ions Cu²⁺ à la surface de l'électrode se trouve lui-même modulé. Or l'équation régissant la diffusion des ions (issue de

la loi de Fick) a la même forme que l'équation (I₂) de diffusion de la chaleur où la température et la diffusivité thermique sont remplacées par la concentration $\tilde{C}$ et le coefficient de diffusion D_0 . Donc, sa solution en régime harmonique s'exprime par une "onde de concentration" analogue à l'onde thermique (I_{1.6}) dont l'amplitude complexe est donnée par :

$$\tilde{C}(x) = \tilde{C}_0 \exp(-(1+j)x/\mu_c) \quad (\text{II}_{1.9})$$

où $\mu_c = \sqrt{D_0/\pi f}$ est une longueur caractéristique de la diffusion.

Comme nous l'avons précisé plus haut, la détection mirage permet d'accéder au gradient de cette répartition de concentration. La phase et le logarithme du module de (II_{1.9}) aussi bien que de sa dérivée, décroissent linéairement avec x selon la pente $1/\mu_c$. Une analyse du signal en fonction de la distance faisceau sonde-électrode permet donc de déterminer μ_c et par suite le coefficient de diffusion D_0 . Remarquons, qu'en raison des faibles valeurs de D_0 pour des ions en solution - environ $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour Cu^{2+} /45/ - les mesures doivent être réalisées à très basses fréquences, de l'ordre du Hz ($\mu_c \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ à 1 Hz). Decker et coll. ont montré la faisabilité d'une telle analyse bien que la sensibilité atteinte par leur montage - 1/5 de monocouche avec une longueur d'interaction de 3 mm - semble très médiocre compte tenu des résultats que nous avons obtenus.

Enfin, indiquons que la détection mirage a récemment été appliquée à l'analyse de deux autres types de processus dans lesquels les phénomènes de transport de chaleur et de masse sont couplés :

- les transports électroniques et thermiques dans un semiconducteur éclairé par un flux de photons d'énergie supérieure à la bande interdite /46/. Le milieu sondé est alors le semiconducteur lui-même. La diffusion de la chaleur est liée à la diffusion (et à la recombinaison) des porteurs photogénérés qui, elle-même peut contribuer au gradient d'indice.
- l'adsorption et la désorption induites photothermiquement de molécules organiques (solvant) sur un substrat absorbant /48/.

4.3. MESURES PHOTOTHERMIQUES

4.3.a) Modulation d'intensité

La Figure II.8 présente le signal obtenu à l'aide du montage 1 lors du dépôt d'une quantité de cuivre équivalente à une dizaine de monocouches. Le signal induit par la première monocouche représente 1,2 % du signal initial qui d'après la relation (II.10) et en prenant $R = 0,6$ pour la réflectivité de l'électrode sous incidence normale (Figure II.3) correspond à une variation de réflectivité $\Delta R \approx - 5 \cdot 10^{-3}$. Par ailleurs, la Figure I.9 montre que pour le dépôt effectué, le signal photothermique, et donc ΔR , varie de façon linéaire en fonction de la quantité de cuivre déposée.

Le bruit relatif à cette mesure est équivalent à $\Delta R \approx 10^{-3}$. Néanmoins, après dissolution, on constate que le signal ne revient pas à son niveau initial. Comme ce comportement ne présente aucune reproductibilité, il peut être attribué à une dérive lente de l'ensemble du montage (en particulier, des intensités des lasers d'excitation et de sonde). Cette dérive

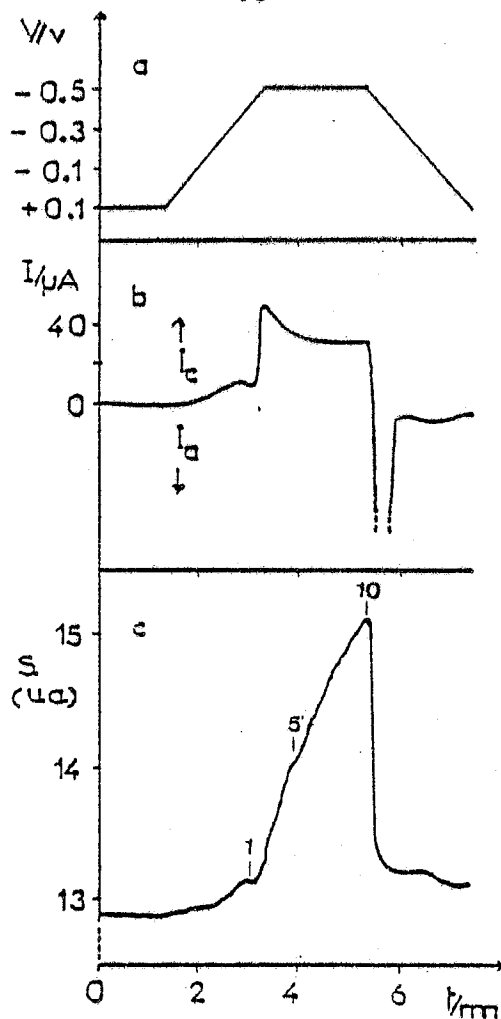


Fig. II.8 - Montage 1 : Modulation d'intensité. Evolutions simultanées (a) du potentiel, (b) du courant et (c) du signal photothermique lors du dépôt et de la dissolution de 10 couches d'atomes cuivre sur l'électrode de platine. Vitesse de balayage 5 mV/s.

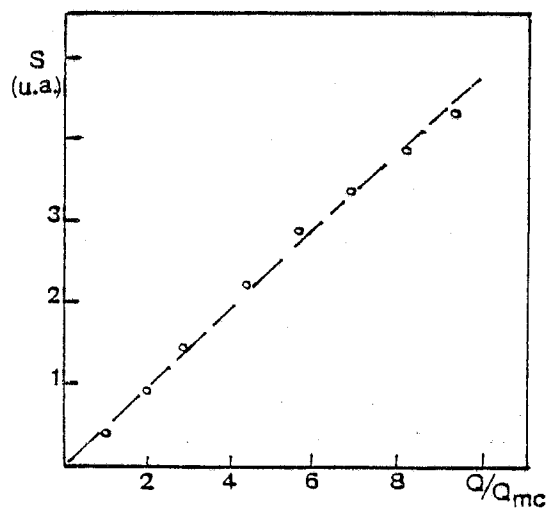
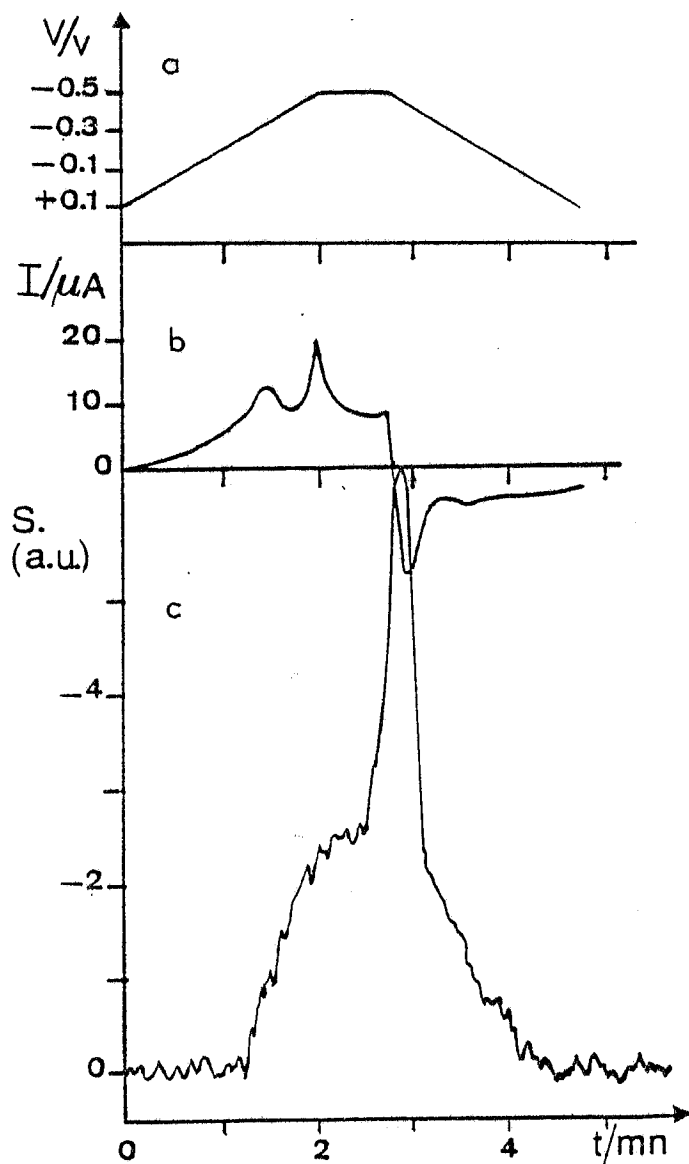
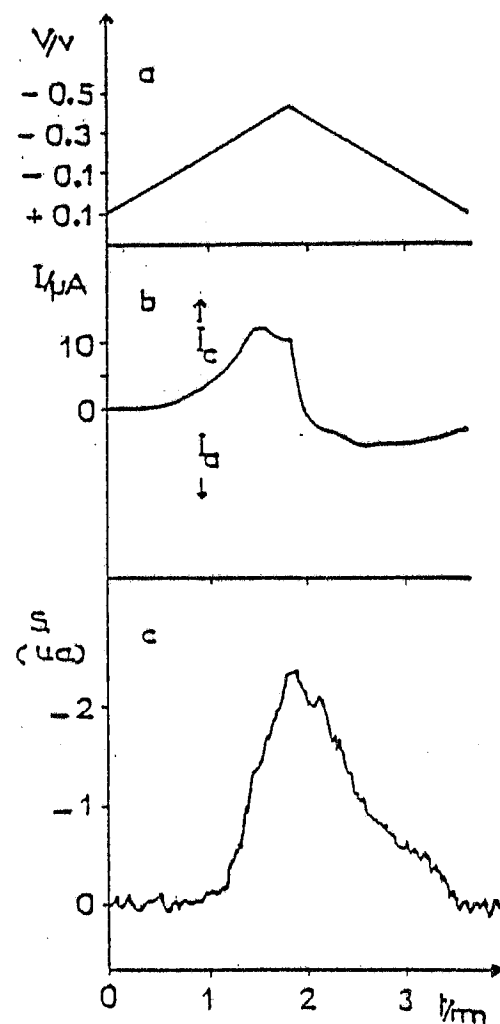


Fig. II.9 - Variation du signal photothermique en fonction du nombre de couches d'atomes de cuivre déposé, établie à partir des résultats de la Fig. II.8.



A



B

Fig. II.10 - Montage 2 : Modulation de polarisation. Evolutions simultanées (a) du potentiel, (b) du courant et (c) du signal photothermique lors du dépôt (A) de deux couches, (B) d'une couche d'atomes de cuivre sur l'électrode de platine. Vitesse de balayage : 5 mV/s.

peut atteindre (c'est le cas du résultat présenté) 1 % du signal total, soit la valeur du signal induit par une monocouche.

4.3.b) Modulation de polarisation.

La Figure II.10 montre l'amélioration qu'apporte ce type de modulation associé à une compensation du signal initial de l'électrode. La détection est effectuée au voisinage de zéro en l'absence de toute dérive visible et ceci même lorsque plusieurs monocouches sont déposées. De plus, le signal induit par la première monocouche est obtenu avec un rapport signal sur bruit supérieur à 10. Ce signal est négatif et correspond à une puissance déposée représentant environ 10^{-3} du flux incident Φ_0 (relation II.16). Cette estimation a été faite à partir de la valeur du signal mesuré sur l'électrode nue pour l'une ou l'autre des polarisations incidentes.

Ajoutons que des essais de mesure sans lame compensatrice, en modulation de polarisation puis pour chacune des polarisations parallèle et perpendiculaire, en interposant un polariseur après le modulateur, donnent lieu aux observations suivantes :

- i) lors du dépôt du cuivre, le signal détecté, initialement dû à l'électrode de platine nue ne présente une variation visible qu'à partir d'un recouvrement correspondant à environ 1,5 monocouche, le bruit étant équivalent à quelques 10^{-3} de la puissance incidente déposée,
- ii) pour un dépôt plus épais, l'évolution du signal indique que les variations de réflectivité induites sont telles que :
 $(\Delta R_s - \Delta R_p)$, ΔR_s et ΔR_p sont négatifs et par suite
 $|\Delta R_p| < |\Delta R_s|$.

5 - DISCUSSION

Dans les expériences photothermiques présentées ci-dessus, la grandeur mesurée est directement liée à la variation de réflectivité de l'électrode induite par le métal adsorbé. La technique de détection photothermique se rapproche ici des techniques de réflexion qui depuis de nombreuses années ont été abondamment appliquées à l'étude in-situ des systèmes adsorbat/substrat métalliques /35-38/.

Ainsi, les résultats obtenus par les deux méthodes peuvent être directement comparés, et par suite analysés à partir d'un même modèle théorique. Certes, appliquée aux résultats expérimentaux précédents, relatifs à une électrode n'ayant subi aucun polissage, une telle démarche aura un caractère quantitatif limité, puisqu'en toute rigueur elle n'est applicable qu'à des électrodes polies. Cependant, l'étude que nous ferons au prochain chapitre, montre qu'il est possible d'évaluer la réponse photothermique d'une surface présentant une rugosité macroscopique peu élevée à partir de la réflectivité d'une surface lisse et de la distribution des pentes décrivant la rugosité. Il ressort en particulier de cette analyse, que lorsqu'une telle surface est éclairée sous incidence normale, la puissance totale réfléchie et donc la réponse photothermique, est insensible à la rugosité. Nous allons voir que dans le cas présent l'évolution, lors d'un dépôt, de la réflectivité d'une électrode lisse, calculée en utilisant les données des études par réflectométrie, permet en effet de rendre compte de certaines des caractéristiques essentielles des résultats rapportés plus haut.

L'interprétation des mesures de réflexion, qui permet, en principe, une évaluation des constantes optiques du film déposé, est en général menée dans le cadre du modèle théorique, développé par Mc Intyre et Aspnes /48/ dont nous allons rappeler les grandes lignes.

5.1. MODELE THEORIQUE - RAPPELS

Ce modèle, initialement proposé par Drude /49/, a pour but d'exprimer les variations de réflectivité induites par la présence d'un film absorbant sur un substrat également absorbant en fonction des paramètres physiques définissant l'ensemble du système. La solution, transparente, et l'électrode, qui constituent le système initial, sont considérées comme deux milieux semi-infinis séparés par un interface plan. Par ailleurs, le film formé sur l'électrode est supposé continu, homogène et limité de part et d'autre par des dioptries plans.

Un milieu homogène j est caractérisé par l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}_j$ tel que :

$$\tilde{n}_j = n_j - j k_j \quad (\text{II}_{20})$$

avec le coefficient d'extinction $k_j > 0$, ou encore par la constante diélectrique complexe :

$$\epsilon_j = \epsilon'_j - j \epsilon''_j \quad (\text{II}_{21})$$

De plus, on a : $\tilde{n}_j^2 = \tilde{\mu}_j \epsilon_j$

où $\tilde{\mu}_j$, la perméabilité magnétique peut être prise égale à 1 dans le domaine des fréquences optiques, de sorte que l'on peut écrire :

$$\epsilon'_j = n_j^2 - k_j^2 \quad (\text{II}_{22})$$

$$\epsilon''_j = 2 n_j k_j$$

A l'interface séparant deux milieux, les coefficients de réflexion de Fresnel sont définis comme le rapport des amplitudes complexes des vecteurs champ électrique des ondes réfléchies et incidentes. Ils dépendent à la fois de l'incidence et de la polarisation du faisceau incident, situé dans le milieu transparent. Pour une incidence i donnée et un milieu j quelconque, il est utile d'introduire la quantité Y_j qui vérifie :

$$Y_j = \tilde{n}_j \cos i_j = (\tilde{n}_j^2 - n_1^2 \sin^2 i_1)^{1/2}$$

où l'angle d'incidence i_1 et l'indice de réfraction n_1 relatifs au milieu transparent 1 sont réels alors que i_j et $\tilde{n}_j$ sont des grandeurs complexes si le milieu j est absorbant. Les coefficients de Fresnel à la limite de deux milieux j et k , pour les polarisations perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence s'écrivent :

$$r_{sjk} = \frac{Y_j - Y_k}{Y_j + Y_k} = |r_{sjk}| \exp(j\delta_{sjk}) \quad (\text{II}_{23})$$

$$r_{pjk} = \frac{\tilde{n}_k^2 Y_j - \tilde{n}_j^2 Y_k}{\tilde{n}_k^2 Y_j + \tilde{n}_j^2 Y_k} = |r_{pjk}| \exp(j\delta_{pjk}) \quad (\text{II}_{24})$$

où δ_{jk} désigne le changement de phase lors de la réflexion sur le dioptré jk .

En présence du film, le calcul du coefficient de réflexion résultant, prend en compte les réflexions multiples dans le film. Il est analogue au calcul permettant par exemple d'exprimer la réflexion sur un étalon de Perot Fabry, et conduit à un coefficient de Fresnel équivalent qui, pour l'une ou l'autre des polarisations, s'écrit :

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2j\tilde{D})}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2j\tilde{D})} \quad (\text{II}_{25})$$

où les indices 1, 2 et 3 désignent respectivement la solution, le film et le substrat. $\tilde{D}$ est le déphasage induit par la traversée du film d'épaisseur l donné par :

$$\tilde{D} = \frac{2\pi l}{\lambda} Y_2 \quad (\text{II}_{26})$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide du faisceau incident.

Finalement le coefficient de réflexion en intensité $R_{123} = |r_{123}|^2$ s'écrit :

$$\frac{R_{12} + R_{23} + \exp(4\text{Im}(\tilde{D})) + 2\sqrt{R_{12}R_{23}} \exp(2\text{Im}(\tilde{D})) \cos(\delta_{12} - \delta_{23} + 2\text{Re}(\tilde{D}))}{1 + R_{12}R_{23} \exp(4\text{Im}(\tilde{D})) + 2\sqrt{R_{12}R_{23}} \exp(2\text{Im}(\tilde{D})) \cos(\delta_{12} + \delta_{23} - 2\text{Re}(\tilde{D}))} \quad (\text{II}_{27})$$

où $\text{Re}(\tilde{D})$ et $\text{Im}(\tilde{D})$ désignent respectivement les parties réelle et imaginaire de $\tilde{D}$.

Compte tenu de la faible épaisseur du film devant la longueur d'onde ($l \ll \lambda$) Mc Intyre et Aspnes /48/ ont effectué un développement au premier ordre en $\tilde{D}$ du rapport r_{123}/r_{13} en vue d'exprimer les variations normalisées de réflectivité définies par :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(1) - R(0)}{R(0)} = \frac{R_{123} - R_{13}}{R_{13}} \quad (\text{II}_{28})$$

pour lesquelles ils obtiennent au premier ordre en $1/\lambda$:

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{8\pi l}{\lambda} n_1 \cos i_1 \text{Im} \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \right) \quad (\text{II}_{29})$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi l}{\lambda} n_1 \cos i_1 \text{Im} \left[\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \right) \left(\frac{1 - (\epsilon_1/\epsilon_2 \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3) \sin^2 i_1}{1 - (1/\epsilon_3)(\epsilon_1 + \epsilon_3) \sin^2 i_1} \right) \right] \quad (\text{II}_{30})$$

Comme nous le verrons dans les deux cas traités plus loin, le domaine de validité de cette approximation linéaire, défini en fonction de la valeur du rapport $1/\lambda$, dépend assez fortement de l'ensemble des constantes optiques du film et du substrat.

Les variations de réflectivité exprimées sous cette forme sont directement utilisées dans l'exploitation des mesures de réflectométrie. En effet, alors que les mesures absolues de réflectivité in-situ sont très difficiles à réaliser, le rapport $\Delta R/R$ peut, au contraire, être déterminé avec précision assez facilement au moyen de dispositifs expérimentaux adaptés /50, 51, 37/. En général, les mesures sont effectuées pour un angle d'incidence et les deux polarisations parallèle et perpendiculaire, et en fonction de la longueur d'onde. Introduites ensuite dans les équations (II₂₉) et (II₃₀) préalablement inversées, elles permettent d'accéder aux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 du film /52/. L'épaisseur moyenne l du film, nécessaire au calcul, est déterminée indépendamment à partir des enregistrements de coulométrie en supposant :

$$l = d l_0 = (Q/Q_{mc}) l_0 \quad (II_{31})$$

où l_0 est l'épaisseur d'une monocouche, prise égale au diamètre de l'atome adsorbé.

Remarquons que l'inversion de (II₂₉) et (II₃₀) conduit à trois solutions pour ϵ'_2 qui pour une mesure, à une longueur d'onde donnée, peuvent être toutes réelles. Cependant, de l'analyse des résultats obtenus sur une gamme spectrale étendue,

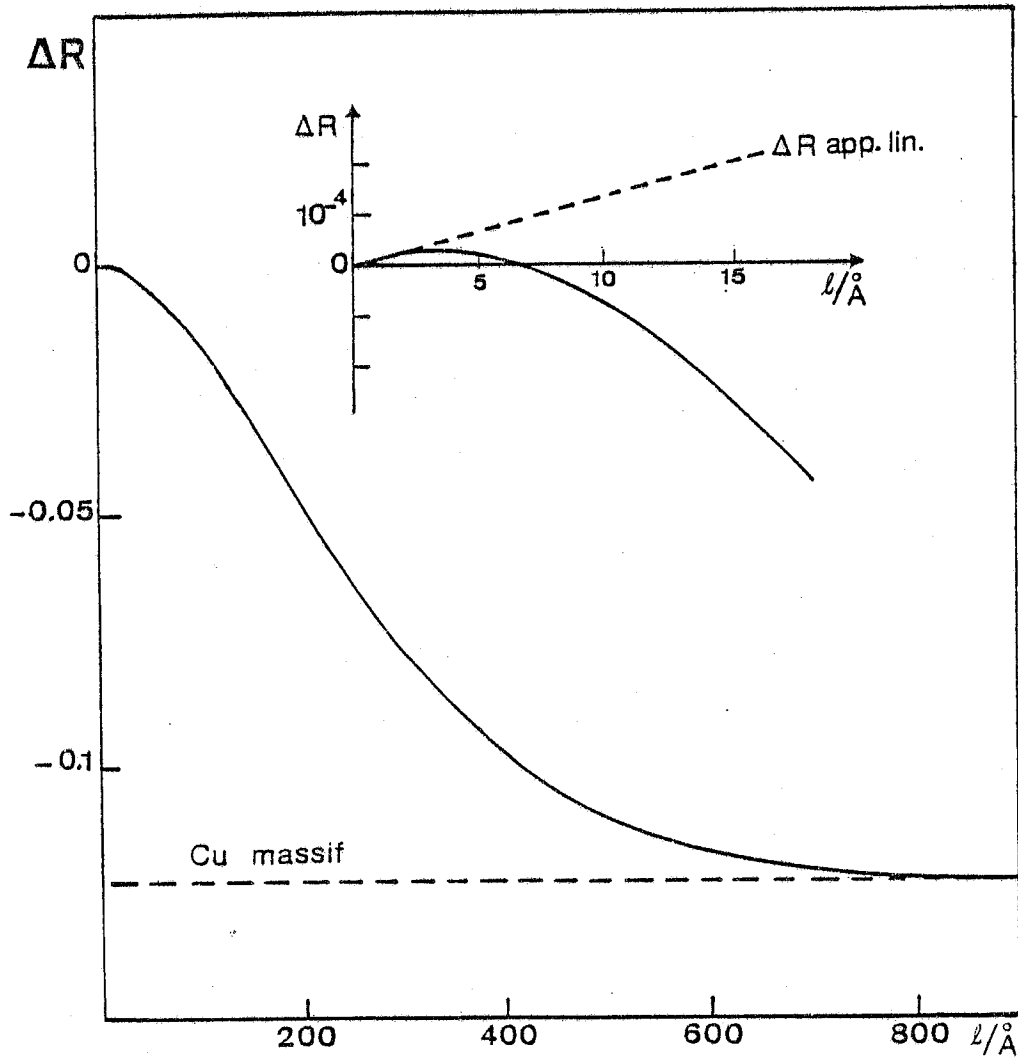


Fig. II.11 - Variations théoriques de la réflectivité sous incidence normale, à $\lambda = 4600 \text{ Å}$, induites par un dépôt de cuivre sur une électrode lisse de platine immergée dans une solution aqueuse, en fonction de l'épaisseur l du dépôt. Les constantes optiques de la couche déposée sont celles du cuivre massif : $n_2 = 1,11$; $k_2 = 2,31$. Solution : $n_1 = 1,33$; platine : $n_3 = 1,46$; $k_3 = 3,41$. (—) à partir de l'expression exacte (II₂₇) ; (-----) approximation linéaire (II₂₉).

il est possible de dégager la seule solution physiquement significative /52/.

Il a été prouvé que ce modèle, bien qu'approximatif, conduit à des résultats convenables. L'hypothèse qui consiste à assimiler un film de dimension atomique à un milieu continu, entraîne évidemment une incertitude sur la valeur absolue des grandeurs déduites. Cependant, il apparaît, en particulier, que le comportement de ε''_2 en fonction de la longueur d'onde est bien révélateur des propriétés absorbantes du film déposé /36/.

5.2. APPLICATION DU MODELE AU SYSTEME CUIVRE/PLATINE

Nous avons effectué, à l'aide de ce modèle, un premier calcul de la variation du coefficient de réflexion induit par un dépôt de cuivre sur du platine en supposant que le film comme le substrat présentent les constantes optiques des matériaux massifs correspondants.

Takamura et coll. /38/ ont montré que pour une monocouche déposée, une telle hypothèse permet d'assez bien rendre compte du comportement optique d'un certain nombre de systèmes adsorbat-substrat métalliques. Nous utilisons comme constantes optiques des métaux, les valeurs obtenues par Kolb et McIntyre /40/ à partir d'une analyse de Kramers Krönig des mesures de réflectivité sous incidence normale /53/ pour des films épais déposés sur quartz par évaporation. A la longueur d'onde considérée, nous avons :

$$n_2 = 1,11 \quad ; \quad k_2 = 2,31 \quad ; \quad n_3 = 1,46 \quad ; \quad k_3 = 3,41$$

et $n_1 = 1,33$ pour la solution aqueuse.

La Figure II.11 présente les variations de réflectivité sous incidence normale en fonction de l'épaisseur l du film,

calculées à partir de la relation exacte (II₂₇). Notons que dans le cas des données considérées ici la courbe obtenue s'écarte très rapidement ($l \approx$ quelques Å) de la droite pointillée qui représente le résultat issu de l'approximation linéaire. Pour $d < 3$ monocouches, c'est-à-dire $l < 9$ Å, en prenant $l_0 = 3$ Å voisine du diamètre de l'atome adsorbé, ΔR reste de l'ordre de 10^{-5} , soit deux ordres de grandeur plus faible que la valeur déduite de l'expérience. De plus, le calcul prévoit une variation initiale positive en contradiction avec l'évolution observée. Enfin, la valeur obtenue expérimentalement pour un dépôt équivalent à une dizaine de monocouches ($l \approx 30$ Å) n'est atteinte, sur la courbe calculée, que pour une épaisseur d'environ 200 Å.

Comme nous allons le voir, au prochain paragraphe, un tel désaccord a déjà été constaté lors des études de réflectométrie effectuées sur ce système. Il apparaît donc que l'évolution de ses propriétés optiques ne peut être simplement décrite dans le cadre du modèle ci-dessus en introduisant les constantes optiques des matériaux massifs, en particulier pour le film déposé. En fait, nombre de systèmes ont donné lieu à une telle observation pour laquelle il peut être attribué deux origines, conjointes ou non :

- les constantes optiques du film diffèrent notablement de celles du matériau massif,
- en présence du film, les constantes optiques de la surface du substrat sont modifiées.

En effet, comme d'une part les propriétés optiques d'un métal sont dues au comportement électronique collectif de l'assemblée des atomes qui le constituent et non à des

transitions électroniques locales, et d'autre part, les atomes adsorbés interagissent fortement avec le substrat, la structure électronique de l'adsorbat se situe entre celle de l'atome libre et celle du solide /36/. Par ailleurs, selon le modèle développé par Kolb et coll. /34/ expliquant l'origine du dépôt en sous tension, la liaison atome adsorbé-substrat présente dans ce cas un caractère partiellement ionique, tel qu'une petite charge positive demeure sur l'adsorbat et crée corrélativement, par attraction électrostatique, une augmentation de la concentration d'électrons libres à la surface du substrat. Ce dernier processus affecte alors directement la réponse optique de cette surface. Par exemple, pour un substrat tel que l'or, Kolb et coll. /36/ ont montré que les variations de réflectivité lors du dépôt d'un métal sont essentiellement dues à une telle modification induite par l'adsorbat, des propriétés optiques de la surface d'or.

5.3. COMPARAISON AVEC LES ETUDES DE REFLECTOMETRIE

Les deux études réflectométriques du système cuivre/platine auxquelles nous nous référons sont dues à Kolb et Coll. /37/ et Takamura et Coll. /38/ ; elles portent particulièrement sur l'analyse des propriétés optiques observées aux faibles recouvrements de l'électrode de platine ($d \leq 1$).

Pour une monocouche déposée, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont en bon accord avec les variations de réflectivité, comprises entre -3 et $-5 \cdot 10^{-3}$ sous incidence normale, mesurées par ces auteurs. Ce résultat vient conforter le modèle développé Chapitre III pour rendre compte des effets d'une rugosité macroscopique, puisque celui-ci prévoit que la

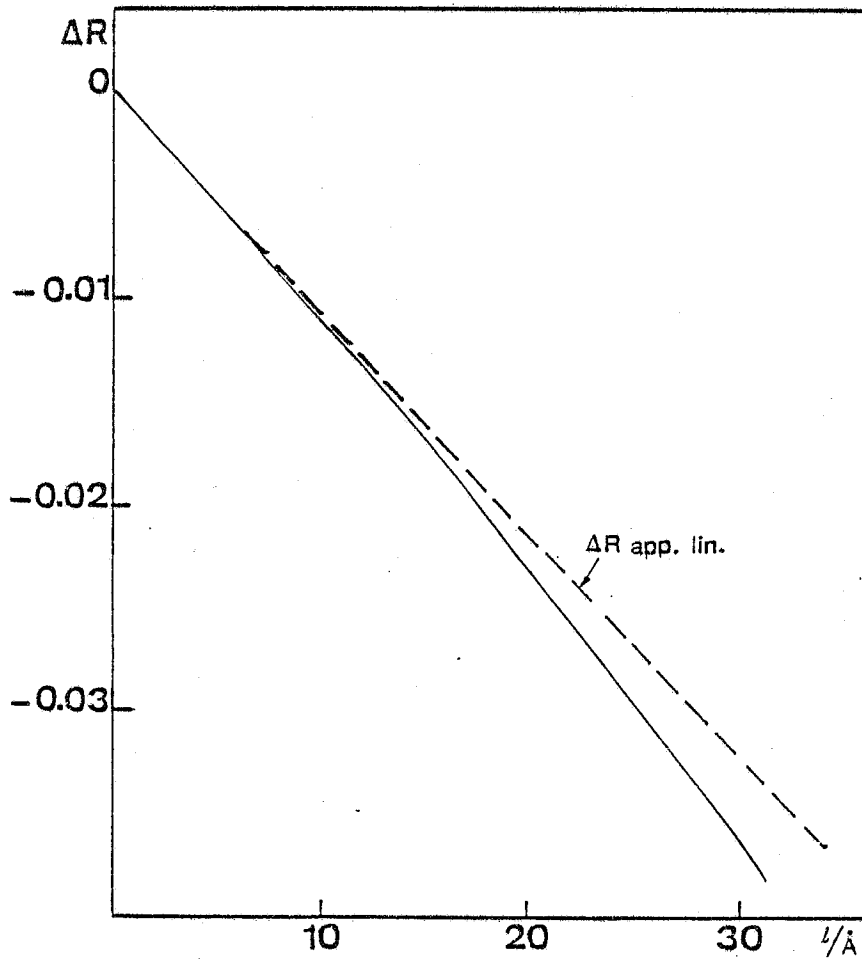


Fig. II.12 - Variations théoriques de la réflectivité sous incidence normale, à $\lambda = 4600 \text{ Å}$, induites par un dépôt de cuivre sur une électrode lisse de platine immergée dans une solution aqueuse, en fonction de l'épaisseur l du dépôt. Les constantes optiques de la couche déposée sont celles déduites des mesures de réflectométrie pour une monocouche de cuivre /37/ : $n_2 = 2,18$; $k_2 = 0,6$. Solution : $n_1 = 1,33$; platine : $n_3 = 1,46$; $k_3 = 3,41$ (—) à partir de l'expression exacte (II₂₇) ; (----) approximation linéaire (II₂₉).

réponse photothermique d'une surface rugueuse éclairée sous incidence normale ne diffère pas de celle d'une surface lisse.

A partir des mesures de $\Delta R/R$ pour les polarisations parallèle et perpendiculaire, Kolb et Coll. /37/ ont déduit, par la méthode décrite plus haut, les constantes optiques effectives de la monocouche d'atomes de cuivre. Soit pour la longueur d'onde utilisée dans notre expérience : $n_2 = 2,18$, $k_2 = 0,6$.

Nous avons alors repris le calcul précédent en introduisant ces nouvelles valeurs. Les résultats sont présentés Figures II.12 et II.13. On constate qu'ils permettent de rendre compte, à la fois par la signe et l'ordre de grandeur, des mesures que nous avons effectuées :

- en modulation d'intensité sous incidence normale, même pour un dépôt épais jusqu'à $d \approx 10$, bien que les constantes n_2 et k_2 aient été déterminées seulement pour $d = 1$.
- en modulation de polarisation sous forte incidence ; la courbe pointillée de la Figure II.13 donne en fonction de l'incidence la fraction de la puissance Φ_s déposée, calculée à partir du terme entre crochets de la relation (II.15), contribuant au signal photothermique lorsque la réponse initiale du substrat est compensée. De plus, les valeurs calculées pour ΔR_s et ΔR_p rapportées Figure II.13 montrent qu'entre 70° et 75° d'incidence on a : $\Delta R_s < \Delta R_p < 0$; ce qui est conforme à ce que nous avons observé expérimentalement pour $d > 1,5$.

Cependant, soulignons que, selon l'analyse du prochain chapitre, la rugosité peut affecter notablement les résultats sous incidence oblique et ceci de façon d'autant plus marquée que l'incidence est élevée.

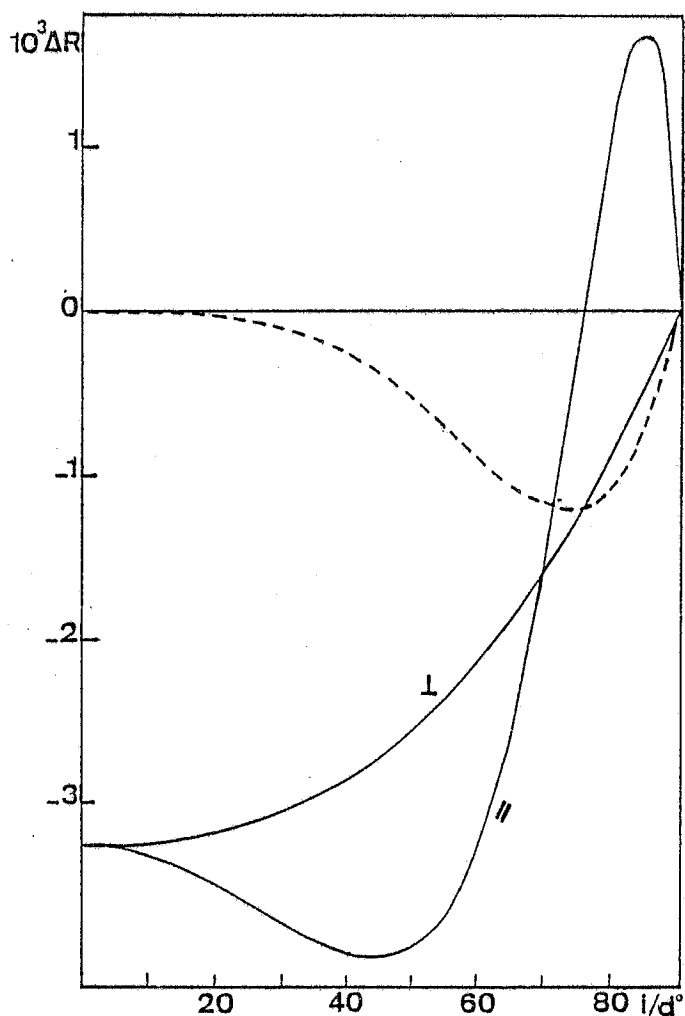


Fig. II.13 - (—) Variations théoriques de la réflectivité induites par un dépôt de 3 Å de cuivre sur une électrode lisse de platine immergée dans une solution aqueuse, en fonction de l'angle d'incidence et pour les polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, calculées à partir de l'expression exacte (II.27). Les constantes optiques de la couche déposée sont celles déduites des mesures de réflectométrie pour une monocouche de cuivre /37/ : $n_2 = 2,18$; $k_2 = 0,6$. Solution $n_1 = 1,33$; platine : $n_3 = 1,46$; $k_3 = 3,41$. (----) Variations en fonction de l'incidence de la fraction du flux Φ_s créant le signal photothermique lorsque la réponse du substrat est compensée et pour 3 Å de cuivre déposé. Calcul effectué en introduisant les variations de réflectivité précédentes dans l'expression (II.16).

Remarque

Le comportement optique spécifique du système cuivre/platine pour un recouvrement inférieur ou égal à une monocouche a été analysé en détail par Kolb et Coll /37/. Dans le cas d'une électrode de platine, les données expérimentales /54/ montrent que l'augmentation de densité électronique superficielle entraîne une variation de réflectivité très faible ($\approx 10^{-4}$) comparée à la variation observée lors du dépôt. L'effet du caractère partiellement ionique de la liaison atome adsorbé-substrat est donc négligeable et on peut considérer que la variation de réflectivité rend directement compte des propriétés optiques de l'adsorbat. Ainsi Kolb et Coll. /37/ ont en particulier discuté l'allure du spectre de ϵ'' déduit de leurs mesures en fonction de la structure électronique que présentent les atomes de cuivre en forte interaction avec le substrat. Partant des états électroniques de l'atome libre, et s'appuyant sur les prévisions théoriques relatives :

- aux effets sur les états atomiques de l'interaction avec les états délocalisés du substrat (déplacement et élargissement),
- à la structure électronique des petits agrégats métalliques, ces auteurs ont montré qu'il était possible d'attribuer les transitions électroniques à l'origine du spectre observé.

6 - CONCLUSION

L'étude qui vient d'être présentée montre que la détection mirage, appliquée à l'électrochimie, permet avec une très bonne sensibilité, d'une part, d'observer la diffusion d'espèces réactives et, d'autre part, de suivre in-situ, l'évolution des propriétés optiques de l'interface électrode-électrolyte. Les

résultats photothermiques, bien qu'ils aient été obtenus sur une électrode non préparée optiquement, sont en bon accord avec ceux que donnent les méthodes conventionnelles de réflexion. Cependant, il ressort de la discussion précédente, que leur exploitation quantitative permettant par exemple, comme en réflectométrie, d'aboutir aux propriétés du film déposé, nécessiterait deux opérations complémentaires :

- i) la calibration des mesures,
- ii) des mesures sur une gamme spectrale étendue.

Considérons la première de ces opérations. D'après l'expression (II₉) du signal photothermique, une calibration doit permettre l'élimination du coefficient de proportionnalité S_0 qui rend compte des propriétés thermiques du système et des caractéristiques de la détection (fréquence, distance faisceau sonde-échantillon...). La mesure de référence doit donc être effectuée en maintenant constant l'ensemble de ces paramètres. Par exemple, si les propriétés optiques du substrat nu sont connues par ailleurs, elles permettront d'effectuer un étalonnage direct. C'est ce que nous avons supposé plus haut pour évaluer les variations de réflectivité à partir des résultats expérimentaux. Dans le cas contraire, on peut envisager la procédure employée par Dohrmann et Coll. /55/ lors d'expériences similaires mais utilisant une détection photoacoustique. A l'issue des mesures, une couche "totalement" absorbante est formée sur l'électrode par voie électrochimique ; elle produit un signal $S_a = S_0 \Phi$. La calibration est ensuite obtenue en effectuant :

$$\frac{S(o) - S(d)}{S_a - S(o)} = \frac{(1-R) - (1-R - \Delta R)}{1 - (1-R)} = \frac{\Delta R}{R} \quad (II_{32})$$

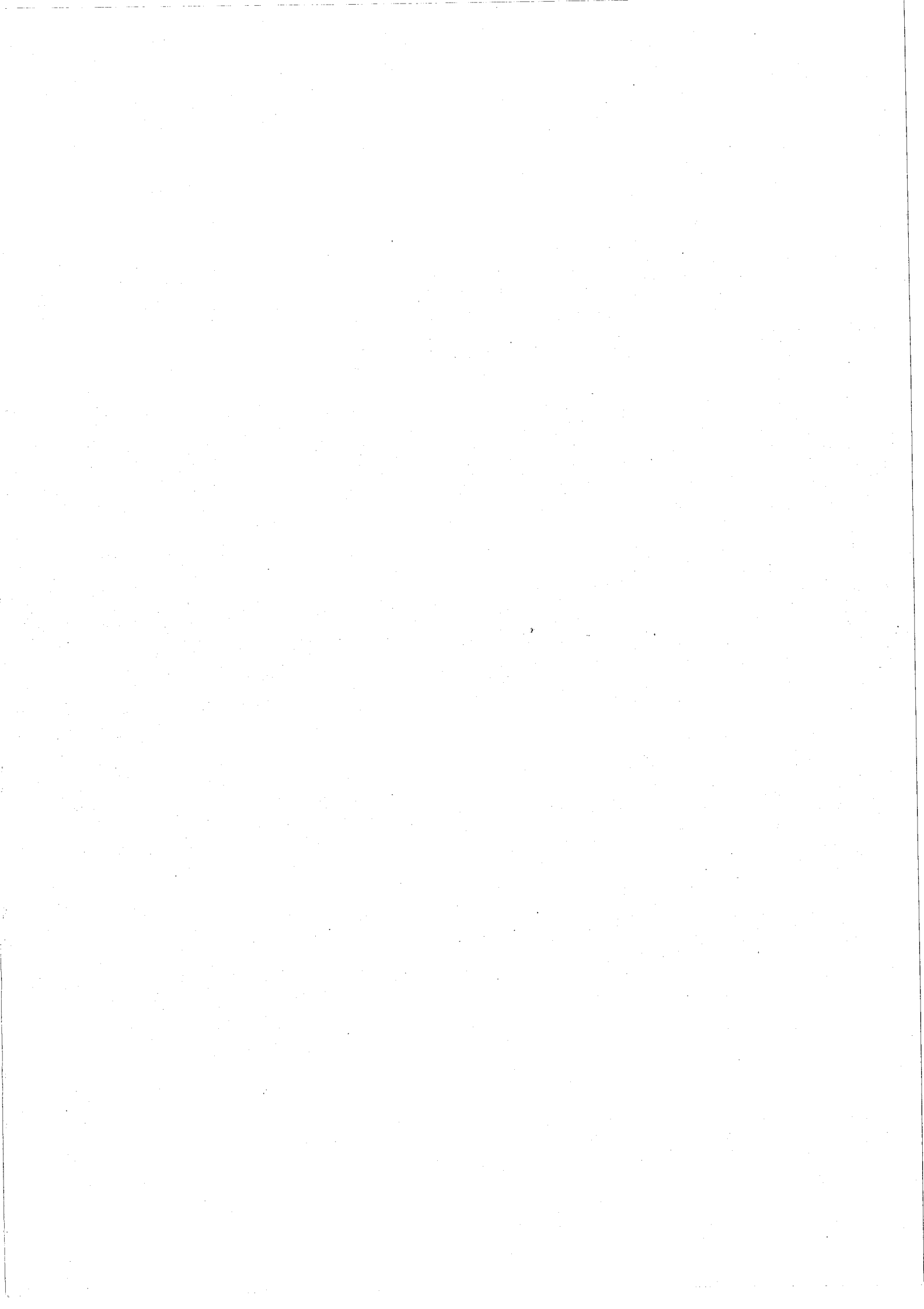
La grandeur atteinte est alors identique à celle mesurée en réflectométrie différentielle. Cependant la précision de ce résultat est affectée par deux causes :

- une absorption totale ne peut être parfaitement obtenue,
- la mesure n'est pas réalisée en temps réel.

Par ailleurs, selon le système étudié, la formation d'une telle couche n'est pas toujours aisément envisageable.

Concernant l'analyse spectroscopique, elle impose l'utilisation de sources accordables dont la puissance est beaucoup plus faible que celle utilisée ici (≈ 200 mW) ; ce qui conduit à une dégradation, en même proportion, du rapport signal sur bruit. Ainsi, force est de constater que calibration et spectroscopie entraîneront une perte notable de précision et de sensibilité préjudiciable à une exploitation quantitative.

Finalement, lorsque des électrodes polies peuvent être préparées, la réflectométrie est supérieure aux techniques photothermiques et demeure, avec l'ellipsométrie, une méthode de choix pour la détermination des propriétés optiques des électrodes et des films déposés. Cependant, pour des électrodes non polies ou poreuses par exemple, la détection photothermique, éventuellement associée à une méthode différentielle, offre un moyen sensible et simple dans sa mise en oeuvre, de caractérisation in situ de l'interface électrode-solution. L'interprétation quantitative des mesures est alors limitée non pas tant par un défaut de précision que par les difficultés liées à la modélisation théorique de telles surfaces, permettant de rendre compte de leurs propriétés optiques effectives.



CHAPITRE III

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION DE SURFACE
SUR LE SIGNAL PHOTOTHERMIQUE.

1 - INTRODUCTION

Les promoteurs des méthodes photothermiques aiment à rappeler que, contrairement aux méthodes optiques, elles sont insensibles à la lumière diffusée par les échantillons. C'est en effet cette propriété spécifique qui a permis leur application à quantité d'échantillons de qualité optique médiocre, non seulement en surface, mais aussi en volume, comme par exemple les matériaux pulvérulents /4/. En réalité, cependant, la diffusion affecte directement les propriétés absorbantes du matériau et donc l'élévation de température induite par les processus non radiatifs consécutifs à l'absorption de la lumière. Ainsi, Yasa et coll. /56/ ont analysé l'influence de la diffusion de volume sur le signal photothermique. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la diffusion de surface. Nous présentons une analyse quantitative du phénomène qui permet d'interpréter les mesures photothermiques effectuées sur des surfaces rugueuses et, par conséquent, de caractériser, au moyen de telles mesures, la rugosité.

Nous avons étudié, à titre d'exemple, comment la rugosité d'une surface métallique obtenue par polissage mécanique intervient dans la génération du signal photothermique. Dans ce but, les échantillons ont été caractérisés à la fois par une méthode conventionnelle, l'ellipsométrie, et par effet mirage. Aussi, l'opération de polissage a-t-elle été conduite en sorte que la qualité optique de la surface soit suffisante pour permettre des mesures ellipsométriques, c'est-à-dire telle qu'une fraction importante de la lumière soit réfléchie dans la direction spéculaire, en un faisceau relativement bien défini géométriquement. Enfin, nous avons comparé les résultats de ces

deux expériences à des mesures de réflexion spéculaire afin de préciser le caractère diffusant de la surface.

Les échantillons sont des pastilles d'or polycristallin de 2 mm d'épaisseur ; pour l'étude envisagée ce matériau présente de nombreux avantages :

- aux longueurs d'onde du laser à argon ionisé ($\approx 5000 \text{ \AA}$), que nous avons utilisé comme source excitatrice, l'or possède une réflectivité peu élevée ($R \approx 0,5$) conduisant à un rapport signal sur bruit convenable lors des mesures photothermiques. De plus, les variations notables de réflectivité sur la gamme spectrale accessible (4579-5145 $\text{\AA}$) permettent une diversification des conditions des mesures.
- au contact de l'air ambiant, l'inertie chimique de l'or assure une stabilité durable de son état de surface.
- les valeurs des constantes optiques de l'or rapportées par divers auteurs /57, 58, 40/, relatives à des films minces, présentent une très faible dispersion. Par ailleurs, F. Chao et Coll. /59/ ont montré que les constantes optiques mesurées sur des échantillons massifs polycristallins, du type de ceux utilisés ici, sont en excellent accord avec celles observées sur les films, et ceci même lorsque l'échantillon est immergé dans une solution aqueuse.

Cette étude a été menée en étroite collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale du CNRS à Meudon, qui a assuré la fourniture et la préparation des échantillons. En outre, les mesures d'ellipsométrie ont été effectuées sur l'appareil particulièrement performant construit dans ce laboratoire.

Nous décrirons tout d'abord les diverses procédures expérimentales et les montages utilisés, en particulier la démarche suivie lors des expériences photothermiques. Puis nous présenterons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Enfin, en nous inspirant de modèles théoriques élaborés pour rendre compte de la répartition du champ électromagnétique réfléchi par une surface présentant une rugosité du type de celle considérée ici, nous développerons un modèle simple adapté à l'interprétation des mesures photothermiques. De plus, nous montrerons qu'analysées dans le cadre d'un tel modèle, ces mesures permettent d'accéder à l'un des paramètres caractéristique de la rugosité.

2 - METHODES EXPERIMENTALES

2.1. ELLIPSOMETRIE

2.1.a) Rappel du principe

La méthode ellipsométrique repose sur l'analyse de l'état de polarisation de la lumière réfléchie par un échantillon /60, 61/. Elle permet ainsi de déterminer l'amplitude complexe du rapport des coefficients de réflexion de Fresnel pour les deux polarisations parallèle (// ou p) et perpendiculaire ($\perp$ ou s) au plan d'incidence, écrit sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(-j\Delta) \quad (\text{III}_1)$$

D'après les définitions de r_p et r_s données par les relations (II₂₃) et (II₂₄), on a :

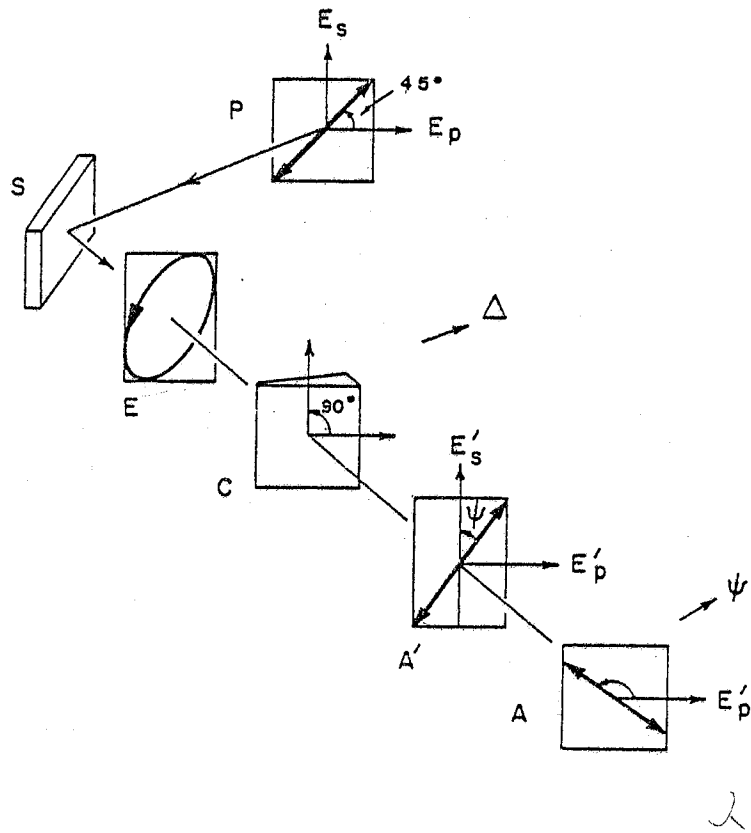


Fig. III.1 - Ellipsométrie : principe d'un ellipsomètre à méthode de zéro. P : polariseur, S : échantillon réfléchissant, E : état de polarisation elliptique de la lumière réfléchie, C : compensateur, A' : polarisation linéaire restaurée par le compensateur, A : analyseur.

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (\text{III}_2)$$

$$\text{et } \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{III}_3)$$

Le principe de la mesure est le suivant (Figure III.1) : l'échantillon est éclairé sous une incidence i par une lumière polarisée rectilignement à 45° du plan d'incidence. Après réflexion, la lumière est polarisée elliptiquement : l'extrémité du vecteur champ électrique décrit une ellipse inscrite dans un rectangle dont les côtés parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence ont pour longueurs respectives $2|r_p|$ et $2|r_s|$. L'analyse de l'état de polarisation consiste à déterminer expérimentalement les deux grandeurs Δ et Ψ : d'après (III₃) Δ est le retard de phase induit par la surface entre les deux composantes rectangulaires parallèle et perpendiculaire, et Ψ , appelé azimuth, est l'angle compris entre la direction perpendiculaire et la diagonale du rectangle.

Pour un échantillon massif, homogène et présentant une surface lisse, les deux paramètres Δ et Ψ sont caractéristiques du matériau pour la longueur d'onde et l'incidence considérées. La fonction diélectrique du matériau ($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$) se déduit des mesures par les relations suivantes /60/ :

$$\varepsilon' = n_1^2 (\tilde{G}^2 - \tilde{E}^2 + \sin^2 i) \quad (\text{III}_4)$$

$$\varepsilon'' = 2n_1^2 \tilde{G}\tilde{E} \quad (\text{III}_5)$$

avec :

$$\tilde{G} = \frac{\sin i \operatorname{tg} i \cos 2 \Psi}{1 + \sin 2 \Psi \cos \Delta} \quad (\text{III}_6)$$

$$\tilde{E} = \frac{\sin i \operatorname{tg} i \sin 2 \Psi \sin \Delta}{1 + \sin 2 \Psi \cos \Delta} \quad (\text{III}_7)$$

n_1 est l'indice de réfraction du milieu ambiant et i l'angle d'incidence. L'indice complexe $\tilde{n}$ du matériau s'obtient ensuite directement par les relations (II₂₂).

2.1.b) Ellipsomètre à modulation d'azimut et de phase

Les premiers bancs de mesures d'ellipsométrie ont été conçus sur la base d'une méthode de zéro /61/ : par exemple, comme le représente la Figure III.1, la lumière réfléchie traverse un compensateur suivi d'un analyseur ; les mesures de Δ et Ψ sont alors déduites des positions de ces deux éléments qui permettent d'éteindre le flux reçu par le détecteur. Grâce au progrès des systèmes de détection et de traitement des données, et en vue d'application spectroscopique, de nombreux montages actuels effectuent la mesure et l'analyse photométrique directe de la lumière réfléchie. Ils utilisent pour cela soit un analyseur tournant, soit encore un modulateur de phase électrooptique ou photoélastique /61, 62/. Bien adaptés à la souplesse et à la rapidité que requièrent les mesures spectroscopiques, leur conception est cependant délicate ; les risques d'erreurs systématiques sont en effet beaucoup plus importants que ceux d'une méthode de zéro /63/.

L'ellipsomètre que nous avons utilisé est dans son principe analogue au montage classique décrit plus haut. Cependant, il

est, en plus, équipé d'une double modulation de polarisation (azimut et phase) du flux incident qui lui confère une grande sensibilité. La modulation d'azimut (à la fréquence f_1) est réalisée par une cellule de Faraday et la modulation de phase (à f_2) par un modulateur photoélastique. Une description détaillée de sa conception et de son fonctionnement est donnée dans la référence /64/. Indiquons simplement ici que le signal issu du photomultiplicateur, récepteur du flux réfléchi, est traité par deux détections synchrones, calées sur chacune des deux fréquences de modulation. Les positions de l'analyseur et du compensateur annulant simultanément les composantes à f_1 et f_2 constituent une mesure de Ψ et Δ . De plus, au voisinage de zéro, les amplitudes de ces signaux sont proportionnelles aux variations de Ψ et Δ respectivement, tant que celles-ci demeurent faibles. Dans les mesures de zéro, la précision sur Ψ et Δ est d'une minute d'arc, mais dans les mesures cinétiques des variations de Ψ et Δ la sensibilité atteinte est de quelques secondes. Ainsi, cet appareil permet de suivre en temps réel, de façon très fine, l'évolution des propriétés optiques de la surface d'une électrode soumise à des cycles électrochimiques /64, 65/.

2.2. MESURES PHOTOTHERMIQUES

2.2.a) Grandeur mesurée

Pour un échantillon solide quelconque, le signal photothermique est proportionnel (§ I.3) à la fraction de la puissance lumineuse incidente qui pénètre dans l'échantillon, c'est-à-dire au complément de la puissance réfléchie ; soit $(1-R)$ où R représente la réflectivité totale (spéculaire et

diffuse) intégrée sur l'angle solide hémisphérique du milieu incident. De plus, nous avons établi au § II.2, que dans le cas d'un matériau très absorbant tel un métal ou un semiconducteur, pour des conditions expérimentales où la longueur de pénétration de la lumière est très inférieure à la longueur de diffusion thermique et à l'épaisseur ($1/\alpha \ll \mu_s$, $1/\alpha < l_s$), les propriétés optiques du matériau n'interviennent dans la génération du signal photothermique que par ce seul facteur $(1-R)$. Le signal s'exprime alors par la relation (II₃) qui peut se mettre sous la forme simple :

$$S = S_0 \Phi_0 (1-R)$$

où S_0 dépend des propriétés thermiques du système et des caractéristiques géométriques de la détection.

La hauteur des irrégularités présentées par la surface ($< 1 \mu\text{m}$) étant négligeable devant la longueur de diffusion thermique, aux fréquences utilisées ($\mu_s > 100 \mu\text{m}$ pour $f < 1 \text{ kHz}$), la rugosité n'affecte le signal que par les variations de réflectivité qu'elle induit. Comme nous l'avons déjà discuté au chapitre II, une mesure absolue de $1-R$ à partir de S exige une calibration particulièrement délicate à réaliser. Aussi, nous est-il apparu plus aisé de déterminer le rapport suivant :

$$S_r(i) = \frac{1-R_p(i)}{1-R_s(i)} \quad (\text{III}_8)$$

qui constitue le paramètre que nous allons étudier. $R_p(i)$ et $R_s(i)$ représentent les réflectivités intégrées pour des polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, qui est défini, comme d'ailleurs l'angle d'incidence i par la direction incidente et la normale au plan moyen de la surface.

Soulignons, néanmoins, que la détermination absolue d'une valeur de S_r impose en général quatre mesures indépendantes :

- deux mesures photothermiques

$$S_p = S_o \cdot \Phi_p (1-R_p)$$

$$S_s = S_o \cdot \Phi_s (1-R_s)$$

- deux mesures, photoélectriques par exemple, des deux flux incidents Φ_p et Φ_s .

L'analyse photothermique que nous nous proposons d'effectuer consiste à étudier l'évolution du paramètre S_r en fonction de l'incidence.

2.2.b) Réalisation expérimentale

Afin d'effectuer l'ensemble de mesures mentionnées ci-dessus : mesures à diverses incidences de signaux relatifs aux deux polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, nous avons réalisé le montage expérimental présenté Figure II.2. Le banc de détection mirage constitué par l'ensemble : laser sonde, porte échantillon, détecteur est monté sur la platine d'un goniomètre. Ce dernier permet de fixer avec précision le plan et l'angle d'incidence. Le faisceau excitateur ($\approx 1\text{mm}$ de rayon), issu d'un laser à argon ionisé, est polarisé verticalement ; il traverse une lame quart d'onde puis un cristal de Spath permettant d'obtenir deux faisceaux distants de 3mm, parallèles entre eux et polarisés dans deux directions orthogonales. Le taux de polarisation présenté par chacun d'eux, est supérieur à 10^3 . Un diaphragme mobile permet ensuite de sélectionner l'un ou l'autre faisceau. Afin d'augmenter la densité d'énergie sur l'échantillon, celui-ci est placé dans le plan focal d'une lentille de 50cm de distance de focale. Dans

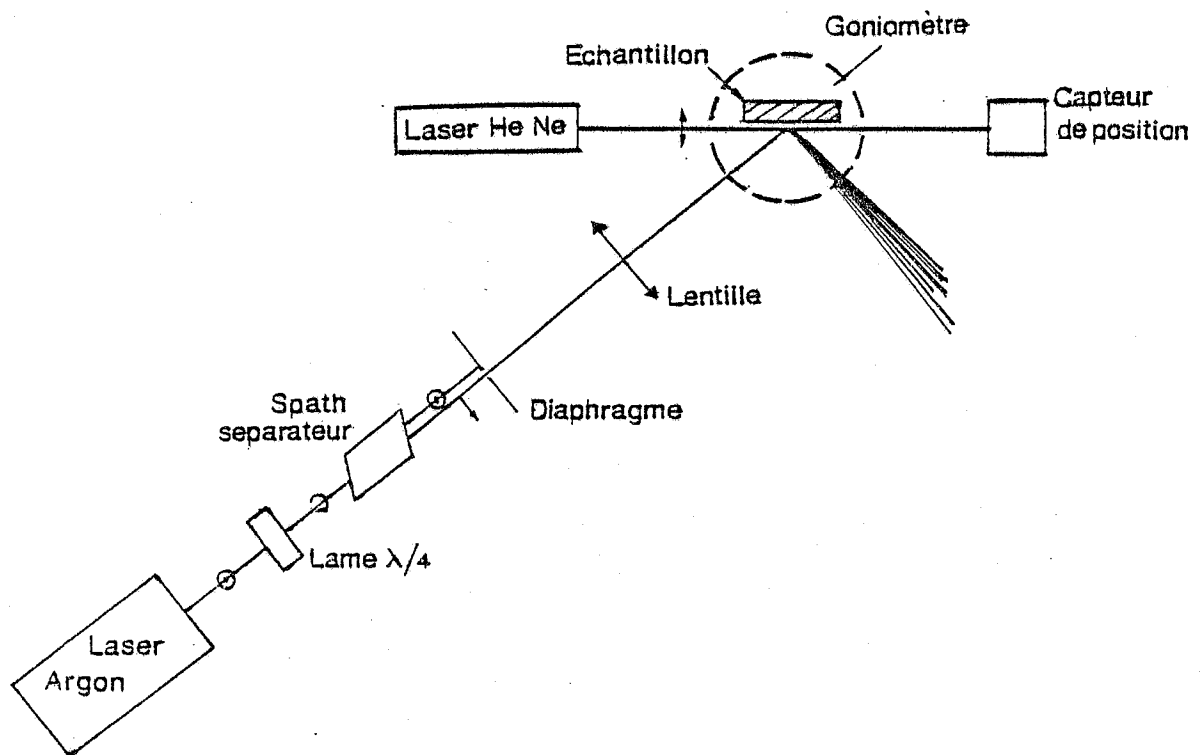


Fig. III.2 - Dispositif expérimental de mesure du signal photothermique en fonction de l'angle d'incidence pour deux polarisations orthogonales du faisceau incident : parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

ces conditions, le beam waist image est situé au voisinage du foyer de la lentille et son rayon est d'environ 100 μm . Après la lentille, les deux faisceaux correspondant à chacune des polarisations forment un angle de 23' et se superposent au niveau de l'échantillon. Les pointés des directions incidentes et réfléchies sont effectués à l'aide de la lunette autocollimatrice du goniomètre.

L'orientation du cristal par rapport au plan d'incidence en vue d'obtenir les directions de polarisation perpendiculaire et parallèle est réalisée en plaçant un analyseur suivi d'un photodétecteur au silicium sur le trajet du faisceau spéculairement réfléchi. Les positions du cristal et de l'analyseur sont alors ajustées en vue de minimiser le flux pour une direction, puis pour l'autre. Ce réglage peut être effectué à une vingtaine de minutes d'arc près. Cette précision est largement suffisante ; en effet, évaluons les conséquences, sur la mesure de S_s par exemple, d'un défaut d'orientation $\Delta\alpha$ de la direction de polarisation perpendiculaire par rapport à la normale au plan d'incidence. En supposant $\Delta\alpha$ petit, le signal s'écrit :

$$S_s = S_0 \bar{F}_s [1 - R_s - (R_p - R_s) \Delta\alpha^2]$$

L'erreur relative correspondante vaut alors :

$$\frac{R_s - R_p}{1 - R_s} \Delta\alpha^2$$

Pour une surface d'or non rugueuse, dans le domaine de longueur d'onde considéré ici ($\approx 5000 \text{ \AA}$) et à des incidences inférieures à 70° cette erreur n'excède pas $2 \Delta\alpha^2$. Ainsi, pour qu'elle soit inférieure à 1%, il suffit de satisfaire :

$\Delta\alpha < 4^\circ$, et à 1%, $\Delta\alpha < 1,3^\circ$.

Finalement, les mesures photothermiques ont été effectuées à trois longueurs d'onde du laser : 4579, 4880 et 5145 Å, le faisceau incident étant modulé en intensité à quelques centaines de Hz. Le rapport signal sur bruit obtenu était compris entre 10^2 et 10^3 pour des flux incidents sur l'échantillon de 100 à 300 mW continu. Par ailleurs, les flux incidents et spéculairement réfléchis ont été mesurés par un photodétecteur au silicium muni d'un atténuateur de flux.

Remarque

Pour réaliser la polarisation du faisceau incident, nous avons préféré utiliser un cristal séparateur de faisceau à un polariseur. La raison de ce choix est la suivante : les polariseurs de type Glazebrook que nous avons essayés étaient tous légèrement prismatiques. De ce défaut résulte une variation de direction du faisceau entre deux polarisations orthogonales allant de 5 à 30', en soi assez peu gênante, mais qui se traduit par un déplacement du point de focalisation sur l'échantillon de 0,7 à 4 mm. Or la fiabilité des mesures photothermiques impose que ce déplacement soit compensé avec précision. Au contraire, les deux faisceaux issus du cristal de Spath sont quasiment parallèles et ainsi illuminent la même région de l'échantillon. De plus, il n'est pas apparu nécessaire de corriger l'écart en direction qu'ils présentent après la lentille. En effet, quelle que soit l'incidence considérée, le signal ne montre aucune variation mesurable lorsqu'on effectue une telle correction.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les deux échantillons étudiés [notés (1) et (2)] se présentent sous forme de disques de 2mm d'épaisseur et de 1cm de diamètre, sertis dans une résine. Ils ont été polis mécaniquement à l'aide d'une succession de pâtes diamantées dont les tailles de grain étaient de plus en plus petites (jusqu'à 1 μ m). Après polissage, ils étaient rincés à l'eau tridistillée et nettoyés dans une cuve à ultrasons. La Figure III.3 montre des photographies de l'état de surface prises au microscope métallographique avec un grandissement de 900. Observés en réflexion, la surface des échantillons donne encore une image (un faisceau spéculaire) bien définie, mais provoque aussi une diffusion nettement visible. Celle-ci est due principalement aux irrégularités pouvant être résolues optiquement, c'est-à-dire de dimensions supérieures ou de l'ordre de la longueur d'onde, et qui constituent la rugosité "macroscopique" de la surface. Par exemple, pour une incidence de 70°, la partie du flux diffusé dans un angle solide de 10° d'ouverture autour de la direction spéculaire représente environ 7% du flux réfléchi spéculairement.

Les résultats des mesures d'ellipsométrie pour les deux échantillons sont rapportés sur la Figure III.4 qui représente les variations des parties réelle et imaginaire de l'indice $\tilde{n}$ en fonction de la longueur d'onde. Nous constatons que les valeurs mesurées sont très voisines des valeurs indiquées sur la même figure, obtenues par divers auteurs sur des films d'or. Nous pouvons donc conclure que les mesures d'ellipsométrie sont très peu sensibles à la rugosité macroscopique. Ce qui est lié au

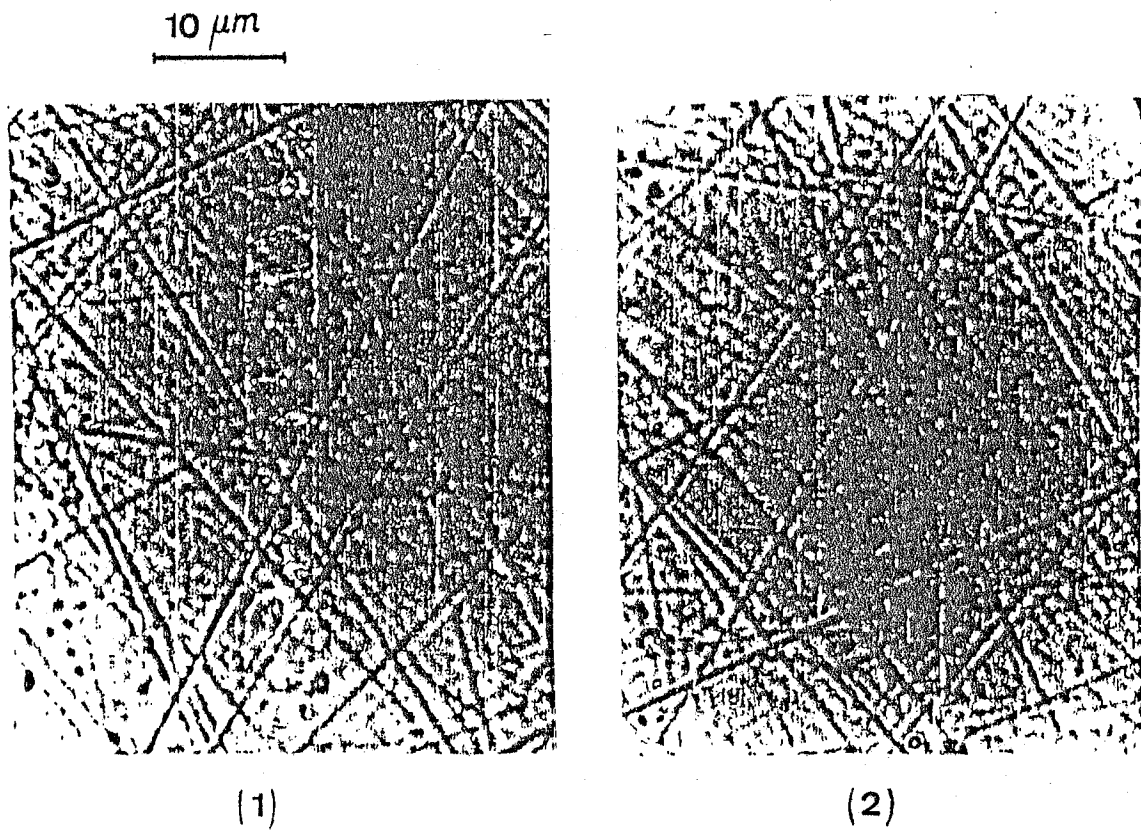


Fig. III.3 - Etat de la surface des échantillons (1) et (2) après polissage. Photographies obtenues au microscope métallographique avec un grandissement de 900.

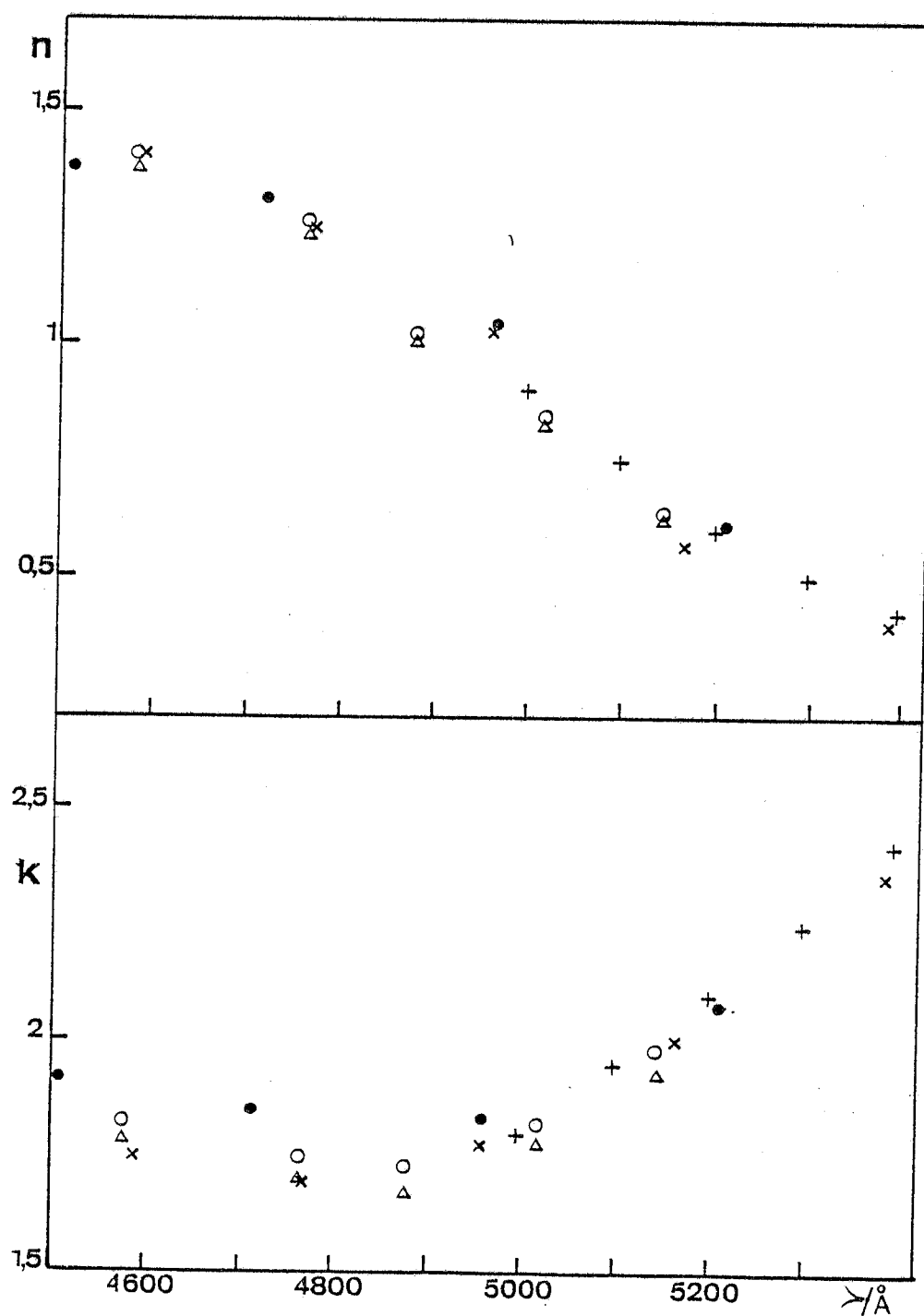


Fig. III.4 - Variations de n et k en fonction de la longueur d'onde : (Δ , O) : valeurs déduites des mesures d'ellipsométrie effectuées sur les échantillons (1) et (2). ($\bullet$, x , $+$) : résultats de mesures réalisées par divers auteurs sur des films d'or : ($\bullet$) JOHNSON et CHRISTY /58/, (x) KOLB et McINTYRE /40/, ($+$) M.L. THEYE /57/.

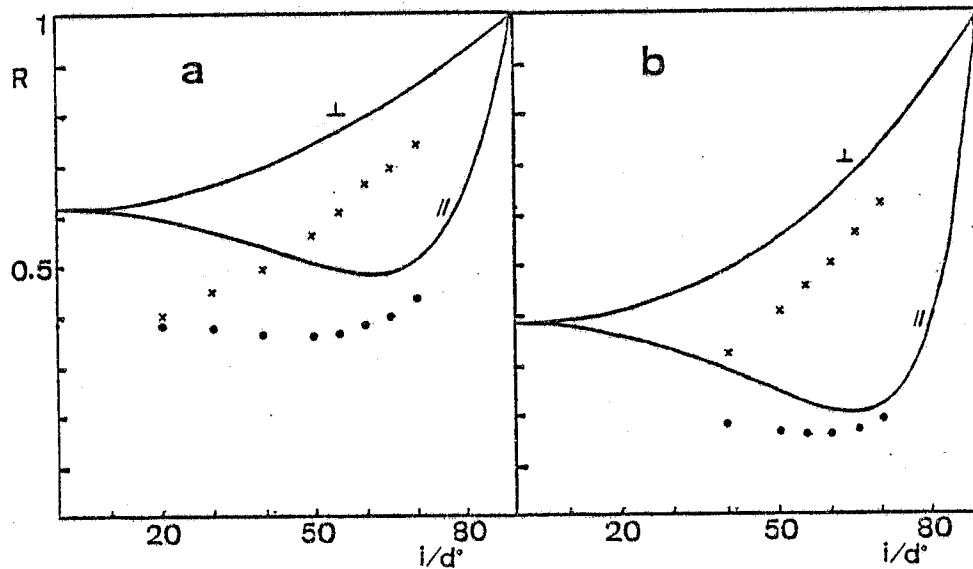


Fig. III.5 - Variations en fonction de l'incidence des réflectivités parallèle et perpendiculaire de l'échantillon (1) pour deux longueurs d'onde (a) : 5145 Å, (b) : 4579 Å.
 (—) courbes calculées à partir des constantes optiques déduites des mesures d'ellipsométrie. (a) : $n = 0,64$, $k = 1,98$, (b) : $n = 1,40$, $k = 1,82$.
 (x, •) : résultats des mesures de réflectivité spéculaire perpendiculaire (x) et parallèle (•).

fait que la lumière diffusée étant située hors du champ de l'instrument, seul le faisceau spéculaire est analysé par l'ellipsomètre. Cette constatation apparaît également dans des travaux antérieurs /66, 67/ qui ont montré que l'effet de dépolarisation du faisceau spéculaire induit par la rugosité demeure faible.

La Figure III.5 montre, pour deux longueurs d'onde, les différences importantes existant entre les résultats des mesures de réflexion spéculaire en fonction de l'incidence, relatives aux polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence et les réflectivités calculées à partir des constantes optiques déterminées ci-dessus par ellipsométrie.

Les valeurs de S_r issues des mesures photothermiques, pour les trois longueurs d'onde considérées et à diverses incidences, sont rapportées Figure III.6. Elles apparaissent nettement inférieures (environ 25 % à 70°) à celles calculées à partir des résultats d'ellipsométrie, représentées par les courbes et correspondant aux valeurs attendues pour une surface lisse.

Enfin, le tableau III.1 compare les résultats des mesures photothermiques à ceux obtenus à partir des mesures d'ellipsométrie et de réflexion spéculaire.

4 - DISCUSSION

Afin d'interpréter les résultats photothermiques exposés au paragraphe précédent, nous allons développer un modèle théorique permettant d'exprimer la réponse photothermique d'un échantillon en fonction de la rugosité de sa surface. Nous supposerons que localement la surface peut être assimilée à son plan tangent dont la réflectivité est identique à celle d'une surface plane

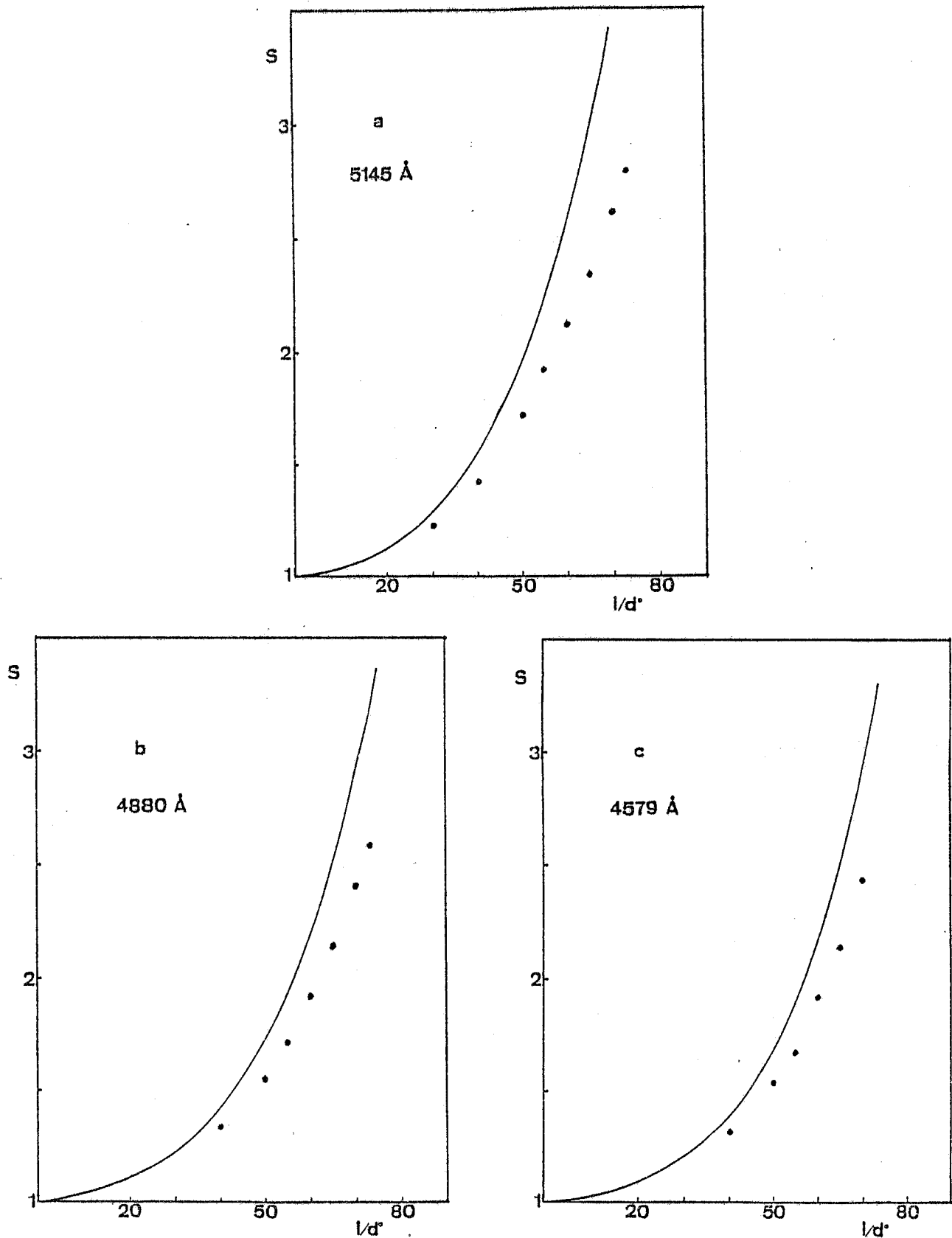


Fig. III.6 - Variations en fonction de l'incidence du paramètre S_r relatif à l'échantillon (1) pour trois longueurs d'onde :
 (—) courbes calculées à partir des constantes optiques déduites des mesures d'ellipsométrie. (a) : $n = 0,64$, $k = 1,98$.
 (b) : $n = 1,02$, $k = 1,73$; (c) : $n = 1,40$, $k = 1,82$.
 (.) résultats des mesures photothermiques par détection mirage.

i/d°	R. spec.	Mirage	Ellipso.
73	2.422	2.793	3.803
70	2.173	2.612	3.456
65	1.954	2.338	2.955
60	1.839	2.120	2.544
55	1.621	1.920	2.210
50	1.475	1.713	1.939
40	1.268	1.416	1.541
30	1.136	1.225	1.281

Tableau III.1 - Variations en fonction de l'incidence du paramètre S_r pour l'échantillon (1), déduites des mesures réalisées à $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ au moyen des trois techniques expérimentales utilisées : réflexion spéculaire, détection par effet mirage, ellipsométrie.

de même orientation. Ainsi, pour une incidence et une polarisation données du faisceau incident, la puissance totale réfléchie s'obtiendra en effectuant l'intégrale sur toute la surface illuminée des contributions relatives à chaque élément de surface. Enfin, l'utilisation d'une description statistique de la rugosité permettra d'établir l'expression de la valeur moyenne de la puissance réfléchie et par suite du signal photothermique en fonction d'un paramètre unique caractéristique de la distribution des pentes de la surface.

4.1. CHOIX DU MODELE - HYPOTHESES

L'écart considérable constaté entre les résultats des mesures d'ellipsométrie et de réflexion spéculaire (Figure III.5, tableau III-1) est révélateur du caractère diffusant des surfaces étudiées.

Quantitativement, la rugosité d'une surface est en général caractérisée par deux longueurs /68/ : d'une part, l'altitude moyenne des irrégularités par rapport à un plan moyen, et d'autre part, leur longueur de corrélation, c'est-à-dire leur dimension moyenne dans ce plan. Si l'échelle de la rugosité est de l'ordre ou supérieure à la longueur d'onde incidente, la surface est macroscopiquement rugueuse et diffuse la lumière. Au contraire, les rugosités à l'échelle atomique ou dont les deux dimensions caractéristiques restent très inférieures à la longueur d'onde, ne provoquent pas de diffusion et peuvent alors être modélisées par une couche d'un milieu effectif constitué par un mélange hétérogène des deux milieux en contact /69, 70/. L'ellipsométrie spectroscopique est la méthode optique qui permet d'étudier le mieux ce dernier type de rugosité /70, 67/.

En général, les surfaces rugueuses obtenues par polissage mécanique, comme celles que nous avons étudiées, appartiennent à la première catégorie, leur longueur de corrélation étant grande devant la longueur d'onde de la lumière visible. De plus, la rugosité macroscopique qu'elles présentent, possède un caractère aléatoire pour lequel une description statistique doit être adoptée /71/. Aucune théorie n'est actuellement capable de rendre compte de façon rigoureuse, des propriétés optiques de telles surfaces. Nous nous sommes donc inspirés de modèles approchés mettant en oeuvre la méthode de Kirchhoff /68/. Ces modèles considèrent la diffraction d'une onde plane par la surface ; ils ont pour but d'établir la répartition spatiale du champ diffracté en fonction des paramètres liés à la rugosité. Le champ diffracté en un point (ou dans une direction) s'exprime rigoureusement par l'intégrale d'Helmholtz-Kirchhoff /11/ qui fait intervenir la valeur du champ électrique sur la surface. Cette valeur n'étant pas connue, la méthode de Kirchhoff consiste à postuler des conditions aux limites approximatives telles que /68/ : en tout point de la surface le champ électrique est pris égal à celui qui serait présent sur le plan tangent à la surface en ce point. Dans le cadre de cette approximation, le champ, en un point quelconque de la surface, s'exprime comme la somme des champs incident et réfléchi par la relation :

$$E_2 = (1+r_2)E_1 \quad (\text{III}_9)$$

où E_2 et E_1 désignent respectivement les amplitudes complexes du champ sur la surface et du champ incident et r_2 le facteur de réflexion d'une surface plane orientée selon le plan tangent à la surface au point considéré. La condition aux limites (III₉) qui s'applique exactement dans le cas d'un plan infini,

constitue une bonne approximation pour une surface localement plane, c'est-à-dire composée d'irrégularités de faibles courbures. Ce qui revient encore à considérer que pour des distances au point de tangence grandes devant la longueur d'onde de la radiation incidente, le plan tangent ne s'éloigne pas de façon appréciable de la surface. On aboutit ainsi au critère de validité suivant /68/ :

$$4\pi R \cos i \gg \lambda \quad (\text{III}_{10})$$

où R est le rayon de courbure de la surface et i l'angle d'incidence au point considéré.

Ainsi, pour que la condition (III₉) soit valable, il faut que la surface ne contienne pas un grand nombre de pointes, d'arêtes vives ou d'irrégularités de faibles rayons de courbure. Finalement, dans cette méthode, la surface est traitée comme un ensemble de miroirs plans qui réfléchissent la lumière indépendamment.

La détection photothermique est uniquement sensible à l'énergie déposée ; aussi, plutôt que de chercher à établir la répartition du champ diffracté, comme il est procédé dans les modèles existants, nous nous attacherons simplement à déterminer l'énergie globalement réfléchie par la surface. Pour cela, il suffit de retenir de la condition (III₉) qu'un élément de surface $d\Sigma$ réfléchit une fraction $R_{\Sigma} = |r_{\Sigma}|^2$ de l'énergie qu'il reçoit où r_{Σ} , le coefficient de réflexion local, sera calculé à partir des coefficients de Fresnel r_s et r_p (II₂₃, II₂₄), pour l'angle d'incidence local et la polarisation incidente locale.

Outre que nous supposons une surface localement plane, ce qui permet d'appliquer la condition précédente, nous introduisons les hypothèses suivantes :

- a) Les réflexions multiples entre les irrégularités de la surface ainsi que les phénomènes ombres seront négligés. Cependant, ces derniers seront partiellement pris en compte lors de l'intégration numérique puisque celle-ci exclut les angles d'incidence locaux supérieurs à 90° . Remarquons que les réflexions multiples apparaissent à des incidences plus faibles que les ombres. En effet, considérons par exemple une rugosité à une dimension, dans le plan d'incidence, de pente maximum $\text{tg}\beta$. Les réflexions multiples vont se manifester pour des angles d'incidences i_0 tels que :

$$i_0 \geq \frac{\pi}{2} - 3|\beta| \quad (\text{III}_{11})$$

alors que les phénomènes d'ombre n'interviendront que pour :

$$i_0 \geq \frac{\pi}{2} - |\beta| \quad (\text{III}_{12})$$

Le tableau suivant donne les valeurs de ces angles limites pour trois valeurs de $\text{tg}\beta$:

$\text{tg}\beta$	$\pi/2 - 3 \beta $	$\pi/2 - \beta $
0,1	73°	84°
0,2	56°	79°
0,3	40°	73°

- b) Les dimensions de la surface éclairée sont très grandes devant la longueur d'onde incidente.
- c) La rugosité de la surface est supposée isotrope, de sorte que la distribution statistique des paramètres aléatoires décrivant la surface est la même dans toutes les directions du plan moyen.

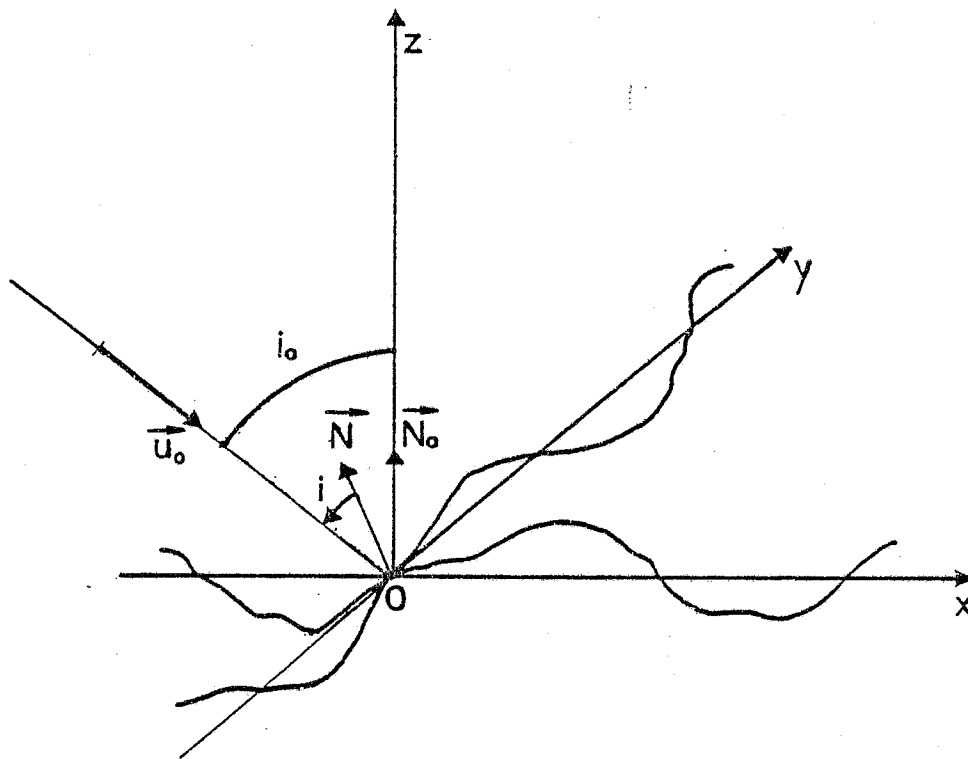


Fig. III.7 - Géométrie du modèle décrivant une surface rugueuse éclairée sous l'incidence i_0 .

Enfin, soulignons que la présente approche ne tient aucun compte de processus éventuellement induits par la rugosité tels que les plasmons de surface /72, 73/.

4.2. CONSIDERATIONS GEOMETRIQUES - NOTATIONS

Nous utilisons un système de coordonnées cartésiennes x, y, z , d'origine 0, dont l'orientation par rapport à la surface, est indiquée sur la Figure III-7.

La surface rugueuse est définie par la fonction :

$$z = Z(x, y) \quad (\text{III}_{13})$$

Son plan moyen est $z = 0$.

La direction incidente de vecteur unitaire $\vec{u}_0$ est située dans le plan xoz . i_0 est l'angle d'incidence mesuré par rapport à la normale au plan moyen, $\vec{N}_0$. On a :

$$\vec{u}_0 = (\sin i_0, 0, -\cos i_0) \quad ; \quad \vec{N}_0 = (0, 0, 1) \quad (\text{III}_{14})$$

$\vec{E}_p$ et $\vec{E}_s$ désignent les deux polarisations du champ électrique incident respectivement parallèle et perpendiculaire au plan xoy .

Normale à la surface

Soit $\vec{N}(x, y)$ la normale à la surface au point (x, y, Z) . En ce point les pentes $\text{tg}\beta_x$ et $\text{tg}\beta_y$ des tangentes à la surface situées dans les plans $y = \text{cte}$ et $x = \text{cte}$ sont données respectivement par :

$$\text{tg}\beta_x = \frac{\partial Z}{\partial x} = Z'_x \quad ; \quad \text{tg}\beta_y = \frac{\partial Z}{\partial y} = Z'_y \quad (\text{III}_{15})$$

Les cosinus directeurs de ces deux tangentes sont :

$$\vec{t}_x = (\cos \beta_x, 0, \sin \beta_x) \quad ; \quad \vec{t}_y = (0, \cos \beta_y, \sin \beta_y) \quad (\text{III}_{16})$$

Comme la normale à la surface est définie par :

$$\vec{N} = \frac{\vec{e}_x \wedge \vec{e}_y}{|\vec{e}_x \wedge \vec{e}_y|} \quad (\text{III}_{17})$$

on obtient aisément :

$$\vec{N} = (-Z'_x N_z, -Z'_y N_z, N_z) \quad (\text{III}_{18})$$

avec $N_z = (1 + Z'^2_x + Z'^2_y)^{-1/2}$

4.3. EXPRESSION DE LA PUISSANCE REFLECHIE

Soit un faisceau parallèle de puissance P illuminant la surface sous l'incidence i_0 . La puissance transportée par unité de section droite s'écrit :

$$\frac{P}{XY \cos i_0} \quad (\text{III}_{19})$$

où X et Y sont les dimensions de la surface éclairée (rectangulaire), mesurées dans le plan moyen (X et $Y \gg \lambda$).

La puissance réfléchie par l'élément de surface $d\Sigma$ au point (x, y, Z) a pour expression :

$$dP = R_r(i) \frac{P}{XY \cos i_0} \cos i \, d\Sigma \quad (\text{III}_{20})$$

où i désigne l'angle d'incidence et $R_r(i)$ le coefficient de réflexion en intensité au point considéré. i est défini par :

$$\cos i = -\vec{u}_0 \cdot \vec{N}, \text{ soit : } i = \arccos (N_z (\cos i_0 + Z'_x \sin i_0)) \quad (\text{III}_{21}).$$

Par ailleurs, afin de ramener l'intégration sur la surface éclairée à une intégration sur son plan moyen, remarquons que $d\Sigma$ peut s'écrire :

$$d\Sigma = \frac{dx \, dy}{\vec{N} \cdot \vec{N}_0} = \frac{dx \, dy}{N_z} \quad (\text{III}_{22})$$

Finalement, compte tenu de (III₂₀), (III₂₁) et (III₂₂), la puissance totale réfléchie par unité de puissance incidente ($P=1$), soit la réflectivité effective R , est donnée par

$$R(i_0) = \frac{1}{XY} \int_0^X \int_0^Y R_z(i) (1 + Z'_x \operatorname{tg} i_0) dx dy \quad (\text{III}_{23})$$

Afin d'évaluer R pour chacune des deux polarisations incidentes considérées, $\vec{E}_p$ et $\vec{E}_s$, il est nécessaire d'exprimer le coefficient de réflexion local $R_z(i)$ en fonction des coefficients de Fresnel $R_{op}(i)$ et $R_{os}(i)$ d'une surface lisse dans chacun de ces cas. Dans ce but, déterminons l'orientation du plan d'incidence local. Soit $\vec{N}_1$ la normale à ce plan ; elle est définie par :

$$\vec{N}_1 = \frac{\vec{N} \wedge \vec{u}_0}{|\vec{N} \wedge \vec{u}_0|} \quad (\text{III}_{24})$$

D'après (III₁₄) et (III₁₈), on obtient :

$$\vec{N}_1 = (Z'_y p \cos i_0, (\sin i_0 - Z'_x \cos i_0)p, Z'_y p \sin i_0) \quad (\text{III}_{25})$$

avec $p = (Z'^2_y + (\sin i_0 - Z'_x \cos i_0)^2)^{-1/2}$

Considérons par exemple la polarisation incidente $\vec{E}_p$ de cosinus directeurs $(\cos i_0, 0, \sin i_0)$, elles donnent deux composantes $\vec{E}'_p$ et $\vec{E}'_s$, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence local, telles que :

$$\begin{aligned} |\vec{E}'_s| &= \vec{E}_p \cdot \vec{N}_1 = |\vec{E}_p| Z'_y p \\ \text{et } |\vec{E}'_p| &= |\vec{E}_p| (1 - (Z'_y p)^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{III}_{26})$$

Ainsi, la fraction d'énergie incidente suivant la polarisation $\vec{E}_p$ qui subit un coefficient de réflexion $R_{0s}(i)$ vaut : $(Z'_y p)^2$. Le coefficient de réflexion local $R_{\Sigma p}(i)$ peut alors s'écrire :

$$R_{\Sigma p}(i) = R_{0p}(i) + (Z'_y p)^2 (R_{0s}(i) - R_{0p}(i)) \quad (\text{III}_{27})$$

Puisque les vecteurs champ électrique sont contenus dans le même plan (le plan d'onde incident), une polarisation incidente $\vec{E}_s$ orientée suivant Oy se décompose de façon symétrique à $\vec{E}_p$, d'où :

$$R_{\Sigma s}(i) = R_{0s}(i) + (Z'_y p)^2 (R_{0p}(i) - R_{0s}(i)) \quad (\text{III}_{28})$$

Remarquons que la réflectivité locale $R_{\Sigma s}(i)$ est réduite par rapport à $R_{0s}(i)$ alors que $R_{\Sigma p}(i)$ est augmentée, d'une même quantité, vis-à-vis de $R_{0p}(i)$: la différence $R_{\Sigma s}(i) - R_{\Sigma p}(i)$ est plus faible que $R_{0s}(i) - R_{0p}(i)$ d'un facteur $1 - 2(Z'_y p)^2$.

Finalement, pour la polarisation incidente $\vec{E}_p$, (III₂₃) devient :

$$R_p(i_0) = \frac{1}{XY} \int_0^X \int_0^Y g_p(i_0, n, k, Z'_x, Z'_y) dx dy \quad (\text{III}_{29})$$

avec :

$$g_p = [R_{0p}(i) + (R_{0s}(i) - R_{0p}(i))(Z'_y p)^2] (1 + Z'_x \text{tg} i_0) \quad (\text{III}_{30})$$

La réflectivité $R_s(i_0)$ s'obtient en permutant s et p dans les relations ci-dessus. La réflectivité effective R s'exprime donc par la somme de deux termes : l'un contenant R_0 et de même forme que (III₂₃), correspond au résultat qui serait obtenu si la réflectivité locale était indépendante de la polarisation incidente, l'autre proportionnel à $(R_{0s} - R_{0p})$ tient compte du

fait qu'en réalité une fraction de la puissance incidente subit une réflectivité différente, relative à la polarisation orthogonale à la polarisation incidente. Puisque ce second terme apparaît dans R_p et R_s avec des signes opposés, il tendra à diminuer l'écart entre ces deux réflectivités effectives. Notons, par ailleurs que g est bien sûr fonction de l'incidence i_0 et des constantes optiques n et k du matériau, mais ne dépend de la rugosité que par les pentes de la surface Z'_x et Z'_y . Dans le cadre d'une approche statistique, Z'_x et Z'_y sont des fonctions aléatoires, et donc, R est également une fonction aléatoire dont seule la valeur moyenne $\langle R \rangle$ prise par rapport à Z'_x et Z'_y a une signification physique.

4.4. DESCRIPTION STATISTIQUE DE LA SURFACE

Afin de rendre compte de la rugosité de nos échantillons, nous supposons la surface générée par un processus aléatoire stationnaire. $Z(x,y)$, l'altitude par rapport au plan moyen, est une fonction aléatoire des coordonnées x et y , définie par sa densité de probabilité (ou encore sa distribution) $W(Z)$. Par suite, Z'_x et Z'_y sont aussi des fonctions aléatoires de distribution $W_x(Z'_x)$, $W_y(Z'_y)$. Nous supposerons que Z'_x et Z'_y sont statistiquement indépendantes, de sorte que la distribution à deux dimensions des pentes de la surface ne contient pas de terme de corrélation et s'écrit :

$$W_{xy}(Z'_x, Z'_y) = W_x(Z'_x) W_y(Z'_y) \quad (\text{III}_{31})$$

Par exemple, la distribution d'altitudes considérée comme la plus représentative d'une surface rugueuse aléatoire est la distribution de Gauss /68/. Dans ce cas, les distributions des

dérivées partielles Z'_x et Z'_y sont aussi gaussiennes /68/. En supposant la rugosité isotrope, on a :

$$W(Z'_x, Z'_y) = \frac{1}{2\pi \text{tg}^2 \beta_0} \exp(-Z'^2_x / 2\text{tg}^2 \beta_0) \exp(-Z'^2_y / 2\text{tg}^2 \beta_0) \quad (\text{III}_{32})$$

où $\text{tg} \beta_0$ est l'écart type de chacune des distributions.

Remarque

Une surface rugueuse aléatoire n'est pas entièrement décrite par la distribution statistique de Z , qui ne précise pas la densité des irrégularités. Pour cela, on introduit un coefficient d'autocorrélation $C(\tau)$ qui rend compte de leur dimension latérale moyenne. $C(\tau)$ est généralement pris sous la forme /68/ :

$$C(\tau) = \exp(-\tau^2/T^2) \quad (\text{III}_{33})$$

où T définit la longueur de corrélation.

Si la surface est décrite par un tel coefficient d'autocorrélation et par une distribution des altitudes gaussienne d'écart type σ_0 , alors l'écart type $\text{tg} \beta_0$ des distributions de pentes s'écrit /68/ :

$$\text{tg} \beta_0 = \frac{\sqrt{2} \sigma_0}{T} \quad (\text{III}_{34})$$

- Valeur moyenne de la puissance réfléchie

La valeur moyenne de la réflectivité effective R (III_{29}) prise par rapport à Z'_x et Z'_y est donnée par :

$$\langle R_{p,s}(i_0) \rangle = \frac{1}{XY} \int_0^X \int_0^Y \langle g_{p,s} \rangle dx dy = \langle g_{p,s} \rangle \quad (\text{III}_{35})$$

Soit :

$$\langle R_{p,s} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_{p,s}(i_0, n, k, Z'_x, Z'_y) W(Z'_x, Z'_y) dZ'_x dZ'_y \quad (III_{36})$$

Cette expression est alors calculée numériquement pour chacune des deux polarisations.

Les grandeurs mesurées par la détection mirage se rapportent à la valeur moyenne de la puissance absorbée, soit $1 - \langle R_{p,s} \rangle$. Quant au facteur S_r , il se déduit de :

$$S_r = \frac{1 - \langle R_p \rangle}{1 - \langle R_s \rangle} \quad (III_{37})$$

Finalement, il n'intervient dans le calcul de ces grandeurs qu'un seul paramètre lié à la rugosité : $\text{tg } \beta_0$, caractéristique de la distribution des pentes.

4.5. APPLICATION AUX SURFACES RUGUEUSES D'OR

4.5.a) Prévisions du modèle

Afin d'illustrer le modèle ci-dessus, nous allons l'appliquer au cas particulier de surfaces d'or, et étudier le comportement des réflectivités effectives $\langle R_{p,s} \rangle$ et du facteur S_r en fonction de $\text{tg } \beta_0$. Nous supposons que les pentes sont décrites par la distribution gaussienne (III₃₂) et nous utilisons pour les constantes optiques n et k du matériau, les valeurs issues des mesures d'ellipsométrie.

La Figure III.8 montre l'évolution de $\langle R_p \rangle$ et $\langle R_s \rangle$ en fonction de l'écart type $\text{tg } \beta_0$ jusqu'à $\text{tg } \beta_0 = 0,3$ ($\beta_0 \approx 17^\circ$) et pour diverses incidences i_0 . Inexistant sous incidence normale, l'effet de la rugosité croît avec l'incidence ; il se traduit par une réduction de l'écart entre les deux réflectivités

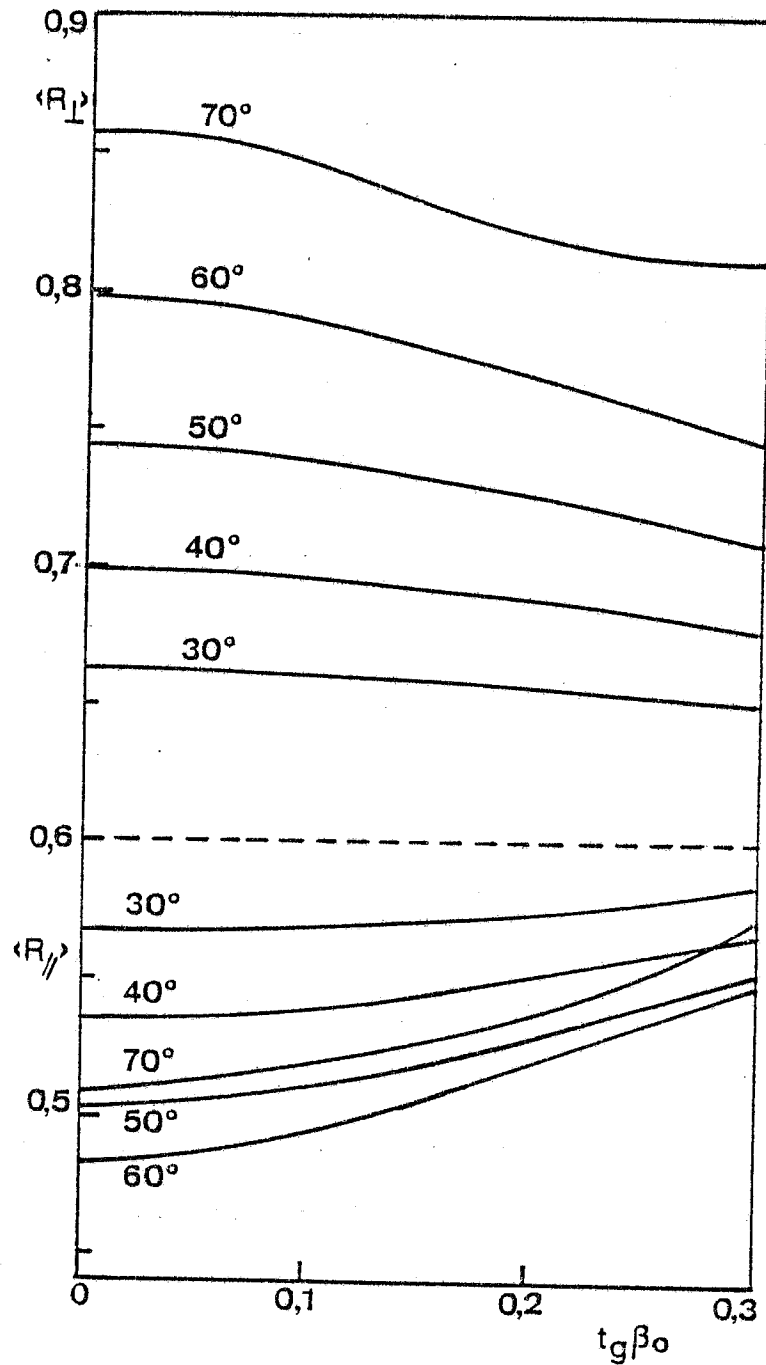


Fig. III.8 - Variations théoriques des réflectivités effectives $\langle R_s \rangle$ et $\langle R_p \rangle$ calculées pour une surface rugueuse d'or en utilisant une distribution gaussienne des pentes, en fonction de l'écart type $t_g \beta_0$ de celle-ci. Les constantes optiques utilisées sont celles déterminées par ellipsométrie pour l'échantillon (1) à $\lambda = 5145 \text{ \AA}$: $n = 0,64$, $k = 1,98$.

effectives p et s par rapport à celui que présente une surface lisse. Comme nous l'avons noté plus haut, le deuxième terme de g proportionnel à $(R_{0s} - R_{0p})$ contribue à rapprocher ces grandeurs. Mais le calcul montre que la moyenne du premier terme, proportionnel à $R_{0p,s}$ joue le même rôle et dans des proportions voisines.

Sur la Figure III.9 est présentée l'évolution de S_r en fonction de $\text{tg} \beta_0$ pour diverses incidences. On assiste bien sûr à une décroissance de S_r , due aux effets de moyenne mentionnés ci-dessus, d'autant plus marquée que l'incidence est élevée. C'est donc aux fortes incidences que les mesures de S_r sont le plus sensible à la rugosité. Par exemple, au voisinage de $\text{tg} \beta_0 = 0,1$, une variation de S_r de 1% correspond à une variation de $\text{tg} \beta_0$ de 0,005 à 70° alors qu'elle n'est que de 0,02 à 40°. Remarquons qu'une incertitude de 0,5° sur l'incidence équivaut à environ 1% sur S_r .

Enfin, la Figure III.10 reprend de façon différente ces résultats en présentant le comportement de S_r en fonction de l'incidence i_0 pour diverses valeurs de $\text{tg} \beta_0$. L'évolution générale des courbes correspond bien aux observations expérimentales rapportées Figure III-6.

4.5.b) Application aux résultats expérimentaux

La Figure III.11 compare, pour les échantillons (1) et (2) préparés dans des conditions similaires, les résultats des mesures photothermiques à $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ aux courbes calculées qui s'ajustent au mieux à ces résultats et qui correspondent à $\text{tg} \beta_0 = 0,19$ et 0,195. Nous constatons que l'accord entre l'expérience et le calcul est ici très satisfaisant ; en effet,

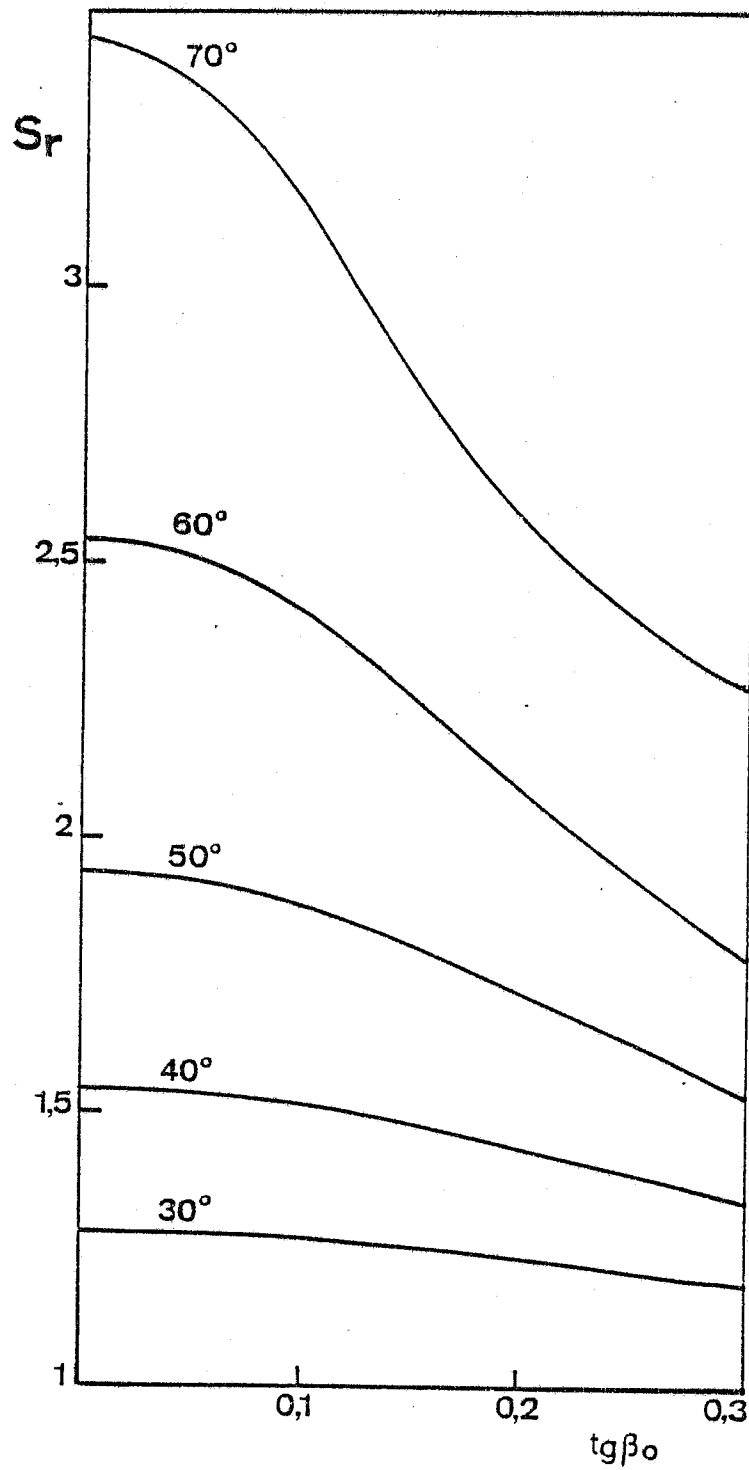


Fig. III.9 - Variations théoriques du paramètre $S_r = (1 - \langle R_p \rangle) / (1 - \langle R_s \rangle)$ en fonction de l'écart type $\text{tg } \beta_0$ de la distribution des pentes, établies à partir des résultats de la figure III.8.

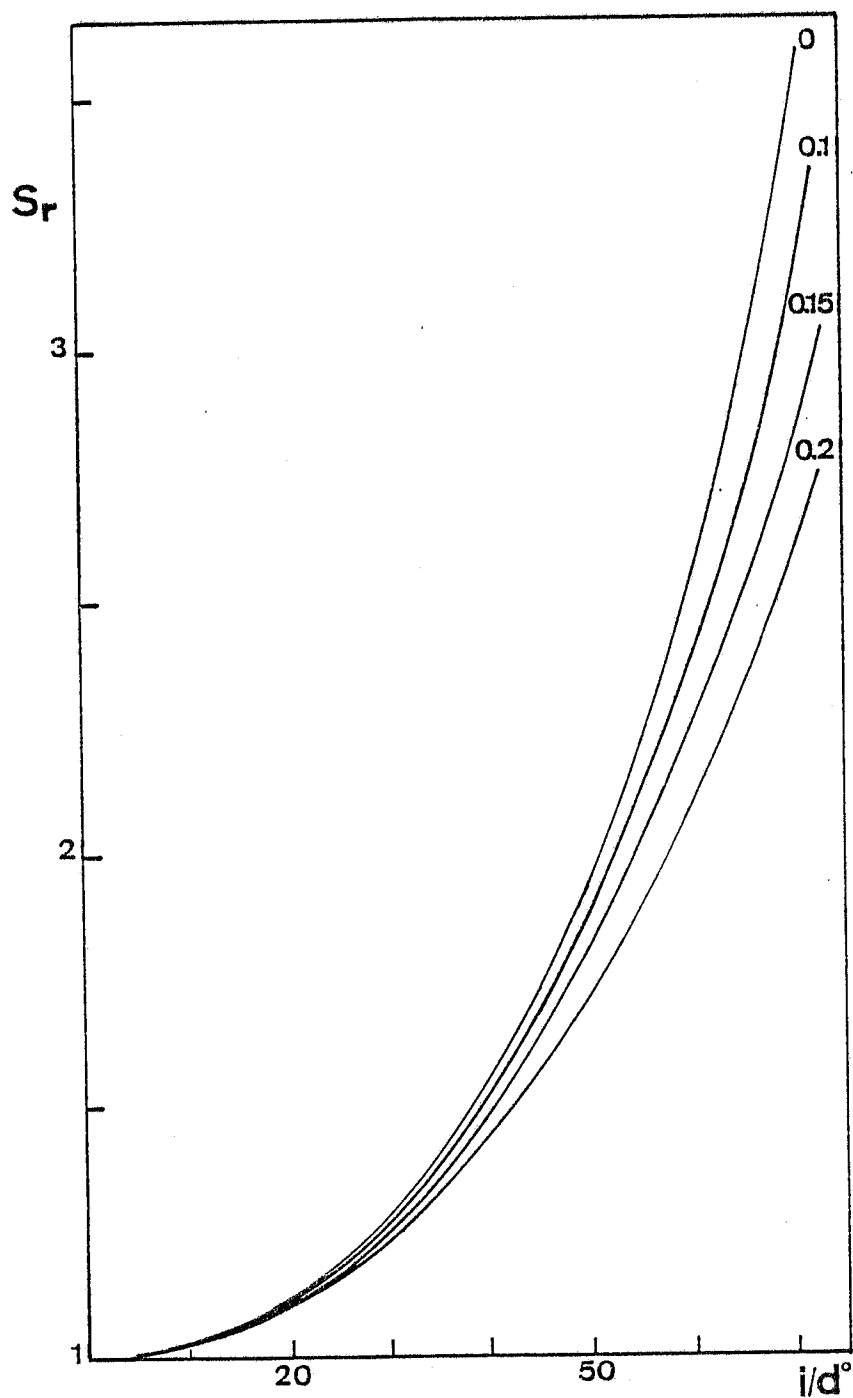


Fig. III.10 - Variations théoriques en fonction de l'incidence du paramètre $S_r = (1 - \langle R_p \rangle) / (1 - \langle R_s \rangle)$ calculées pour une surface rugueuse d'or et pour diverses valeurs de l'écart type $\tan \beta$ de la distribution des pentes; Données identiques à celles de la Fig. III.8.

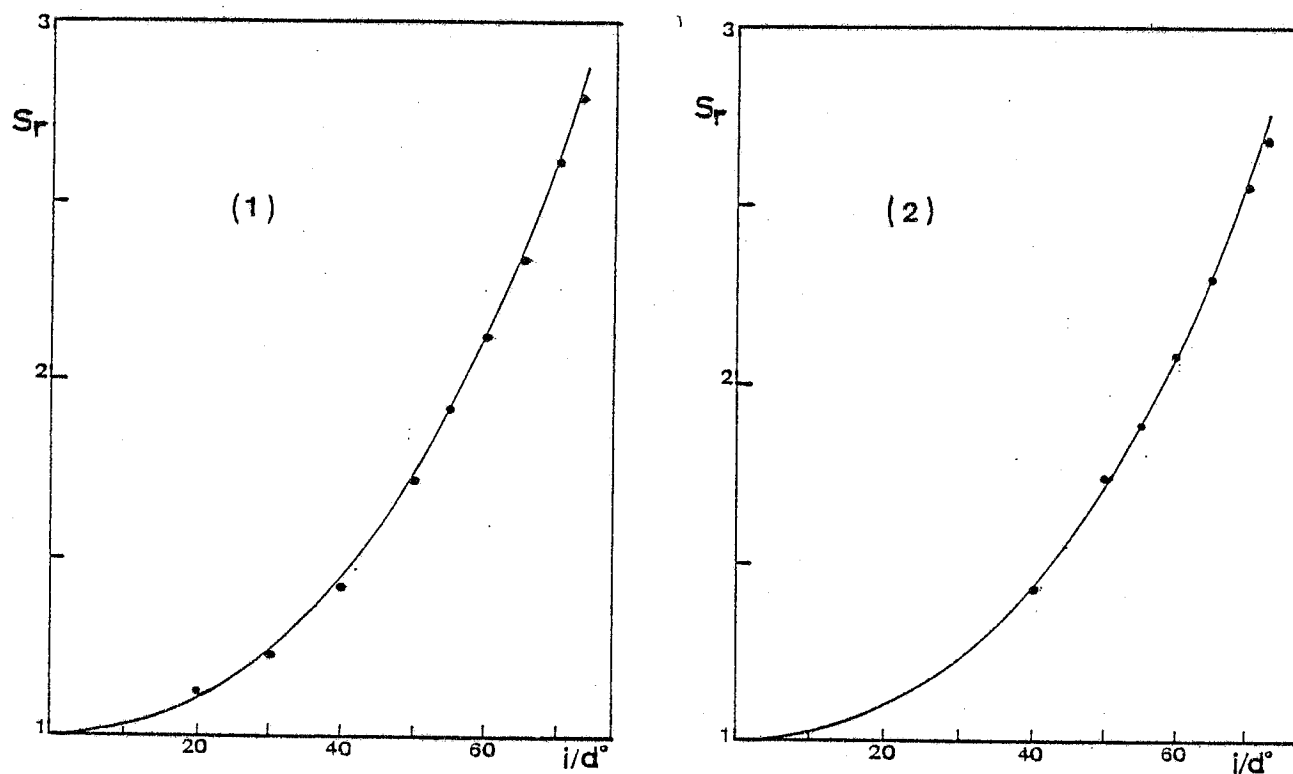


Fig. III.11 - Variations en fonction de l'incidence du paramètre S_r pour les échantillons (1) et (2) à $\lambda = 5145 \text{ \AA}$. (•) points expérimentaux relatifs aux mesures photothermiques. (—) courbes théoriques donnant le meilleur ajustement calculées pour une distribution gaussienne d'écart types (1) $\text{tg}\beta_0 = 0,19$, (2) $\text{tg}\beta_0 = 0,195$. Constantes optiques : (1) $n = 0,64$, $k = 1,98$; (2) $n = 0,65$, $k = 1,93$.

les points expérimentaux ne s'écartent pas de plus de 2% des courbes théoriques. Notons que l'accord se maintient à forte incidence, bien que pour les valeurs de $\text{tg } \beta_0$ obtenues, les réflexions multiples, dont le modèle ne tient pas compte, commencent à apparaître au-delà de 56° , d'après le tableau du § 4.1 (à des incidences plus faibles même puisque $\text{tg } \beta_0$ ne représente que l'écart type de la distribution). De plus, pour les deux autres longueurs d'onde étudiées ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$, $\lambda = 4579 \text{ \AA}$), en utilisant bien sûr la valeur de $\text{tg } \beta_0$ déterminée ci-dessus pour $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, la Figure III.12 montre que les courbes théoriques s'ajustent encore bien aux résultats expérimentaux. Cependant, les écarts observés sont plus importants, jusqu'à 6% à forte incidence. Ce qui peut être lié au fait qu'à ces deux longueurs d'onde, la réflectivité de l'or est nettement inférieure à celle qu'il présente à $5145 \text{ \AA}$ (voir Figure III.5 ; sous incidence normale $R_0 \approx 0,6$ à $5145 \text{ \AA}$ et environ $0,42$ à $4880 \text{ \AA}$, $0,38$ à $4579 \text{ \AA}$) ; et donc l'effet des réflexions multiples, qui est d'augmenter l'absorption, peut alors intervenir de façon différente.

Enfin, d'après les photographies de la Figure III.3, les surfaces étudiées présentent des rayures assez marquées correspondant à des pentes élevées dont la distribution gaussienne ne rend sans doute pas bien compte. Aussi, avons-nous testé un autre type de distribution accordant un poids statistique plus important aux fortes pentes. Nous avons choisi une densité de probabilité de type lorentzien telle que :

$$W(Z'_x, Z'_y) = \frac{1}{(\pi \text{tg } \beta_0)^2 (1+Z'_x{}^2/\text{tg}^2\beta_0) (1+Z'_y{}^2/\text{tg}^2\beta_0)} \quad (\text{III}_{38})$$

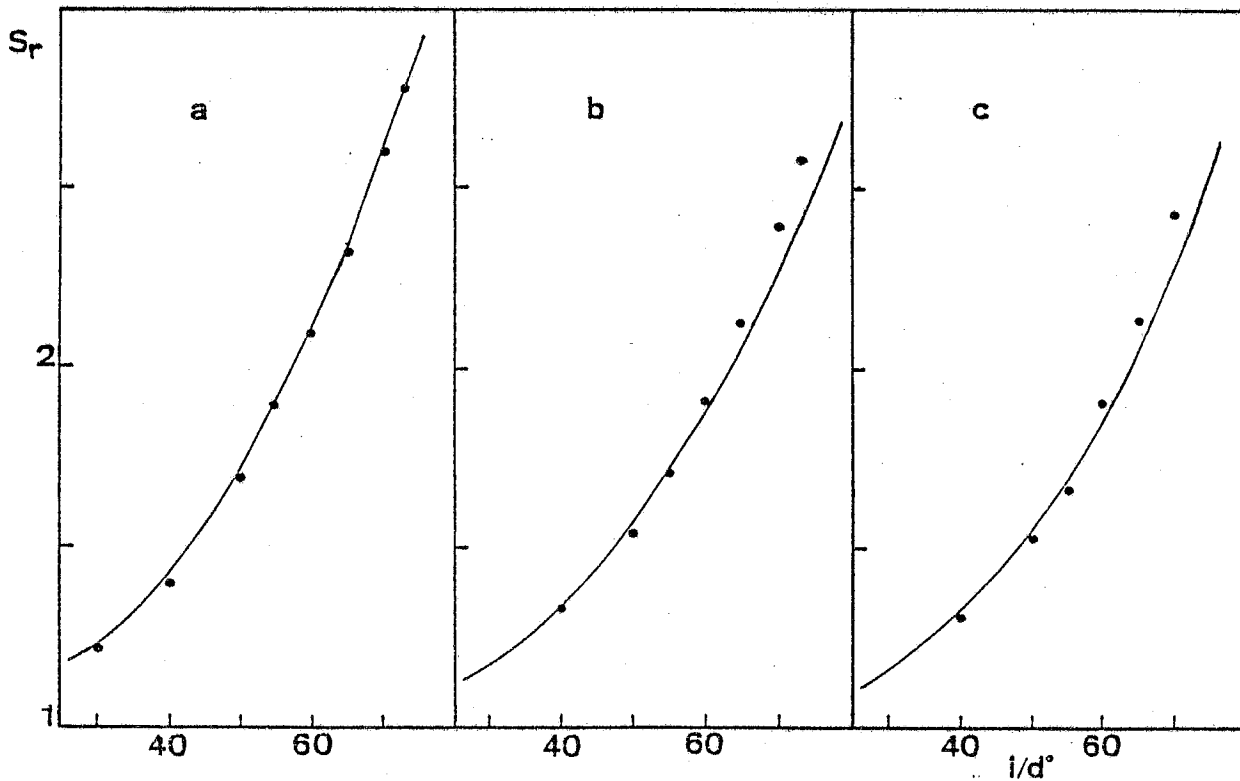


Fig. III.12 - Variations en fonction de l'incidence du paramètre S_r pour l'échantillon (1) à trois longueurs d'onde : (a) 5145 Å, (b) 4880 Å, (c) 4579 Å.
 (•) Points expérimentaux relatifs aux mesures photothermiques.
 (—) Courbes théoriques calculées pour une distribution gaussienne des pentes d'écart type $\text{tg}\beta_0 = 0,19$. Constantes optiques identiques à celles de la Fig. III.6.

$\text{tg } \beta_0$ représente dans ce cas la demi-largeur à mi-hauteur des distributions de Z'_x et Z'_y . La Figure III.13 compare ce type de distribution à la distribution gaussienne. Alors que celle-ci atteint 1% de sa valeur maximum pour $Z' \approx 3 \text{tg } \beta_0$, la distribution lorentzienne n'atteint ce niveau qu'à partir de $Z' \approx 10 \text{tg } \beta_0$.

Le calcul mené dans les mêmes conditions que le précédent conduit aux résultats suivants : la Figure III.14 montre le comportement du paramètre S_r en fonction de l'incidence i_0 pour diverses valeurs de $\text{tg } \beta_0$. La décroissance de S_r avec $\text{tg } \beta_0$ est ici plus rapide que dans le cas d'une distribution gaussienne (Fig. III.10). La comparaison aux résultats expérimentaux est présentée Figure III.15, le meilleur ajustement est obtenu pour $\text{tg } \beta_0 = 0,095$. Aux incidences inférieures à 60° , voisin du pseudo-angle de Brewster (voir Fig. III.5), les courbes coïncident avec celles obtenues en prenant une distribution gaussienne et rappelées en pointillé sur la figure. Ce n'est qu'au-delà de 60° qu'une différence apparaît : les courbes calculées à partir d'une distribution lorentzienne se rapprochent davantage des résultats expérimentaux aux longueurs d'onde 4880 Å et 4579 Å; mais s'éloignent pour 5145 Å. Ceci peut s'expliquer par le rôle plus important des phénomènes d'ombre qu'implique l'emploi d'une telle distribution, plus étalée que la distribution gaussienne. Evidemment, les réflexions multiples, négligées dans le calcul, et qui comme nous l'avons mentionné, interviennent à partir d'incidences plus faibles que les ombres, doivent également avoir, pour les mêmes raisons, un effet renforcé.

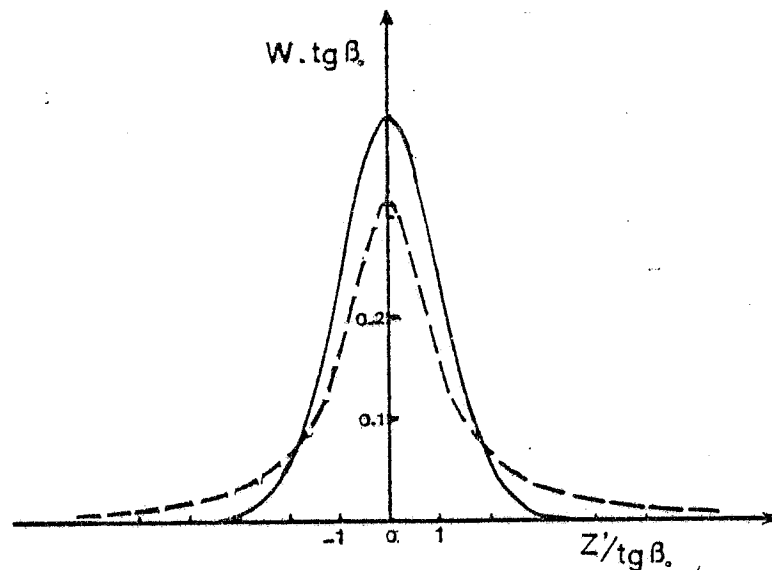


Fig. III.13 - Distribution des pentes selon une dimension (x ou y) en fonction de $\text{tg}\beta/\text{tg}\beta_0$:

(—) gaussienne d'écart type $\text{tg}\beta_0$.

(---) lorentzienne de demi-largeur à mi hauteur $\text{tg}\beta_0$.

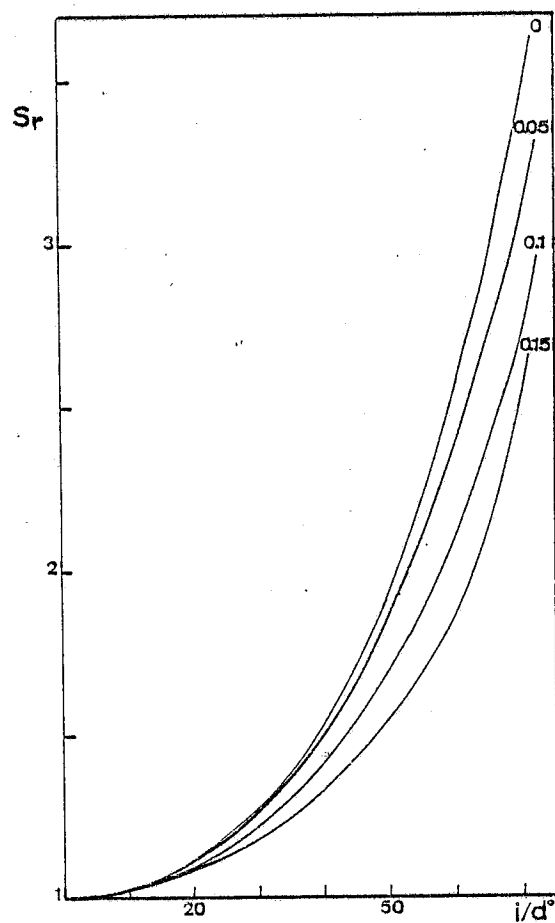


Fig. III.14 - Variations théoriques en fonction de l'incidence du paramètre S_r calculées pour une surface d'or en utilisant une distribution lorentzienne des pentes et pour diverses valeurs de la demi-largeur à mi-hauteur $\text{tg}\beta_0$ de celle-ci. Constantes optiques identiques à celles de la Fig. III.8.

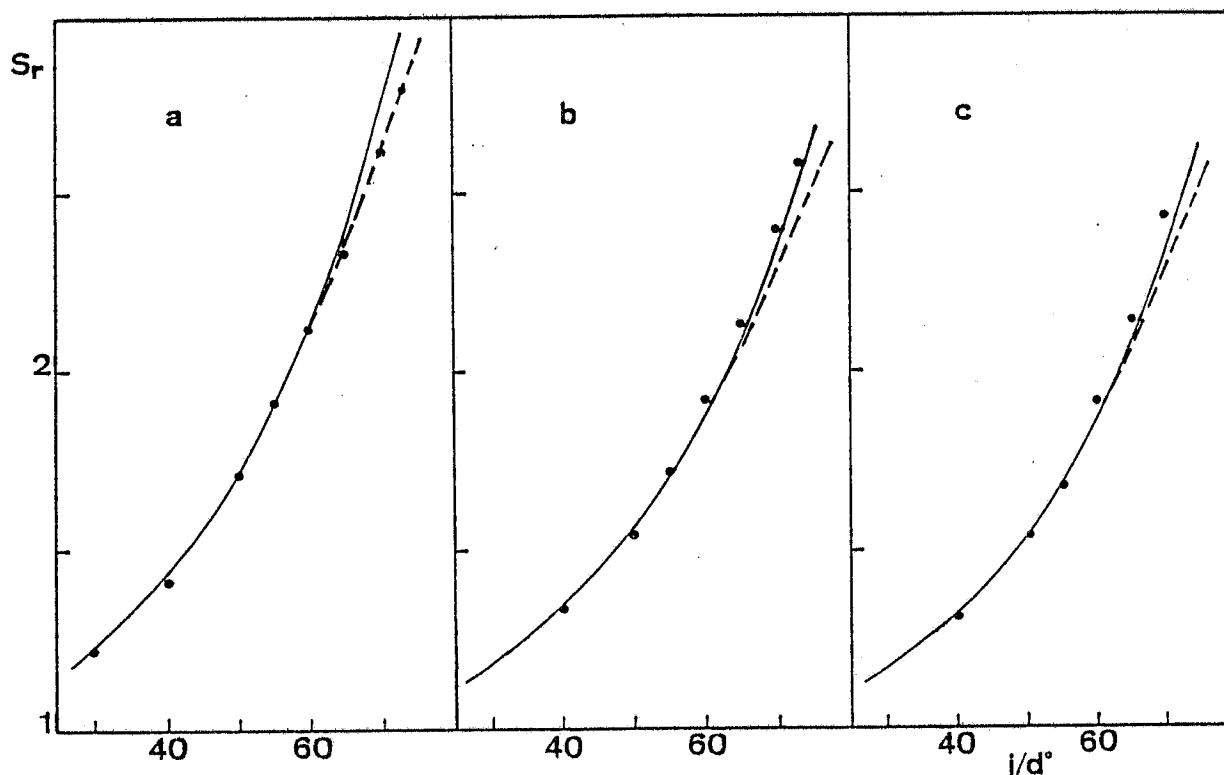


Fig. III.15 - Variations en fonction de l'incidence du paramètre S_r pour l'échantillon (1) à trois longueurs d'onde : (a) 5145 Å, (b) 4880 Å, (c) 4579 Å.
 (•) Points expérimentaux relatifs aux mesures photothermiques.
 (—) Courbes théoriques calculées pour une distribution lorentzienne de demi-largeur à mi hauteur $\text{tg}\beta_0 = 0,095$.
 (----) Courbes théoriques de la Fig. III.12 obtenues pour une distribution gaussienne.
 Constantes optiques identiques à celles de la Fig. III.6.

5 - CONCLUSION

L'analyse présentée dans ce chapitre nous a permis de préciser quantitativement l'influence de la rugosité macroscopique de la surface d'un échantillon sur la réponse photothermique de celui-ci. Les effets induits sont bien mis en évidence par une étude expérimentale en fonction de l'incidence et de la polarisation du faisceau excitateur. Afin d'interpréter ces effets, nous avons développé un modèle simple dans lequel le signal photothermique d'une surface rugueuse s'exprime uniquement à partir de la distribution des pentes décrivant la rugosité et des propriétés optiques d'une surface lisse. Ce modèle nous a permis de rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux obtenus sur une même surface à trois longueurs d'onde distinctes et ce, à l'aide d'un seul paramètre ajustable $\text{tg}\beta$, lié à la distribution des pentes. Outre qu'une telle analyse conduit ainsi à une caractérisation partielle de la rugosité, le modèle proposé pourra, à l'inverse, être utilisé dans l'interprétation des mesures photothermiques réalisées sur des surfaces rugueuses.



CHAPITRE IV

CARACTERISATION OPTIQUE ET THERMIQUE DE FILMS
MINCES SEMICONDUCTEURS.

1 - INTRODUCTION

Dans ce dernier chapitre, nous présentons de nouvelles applications de la détection mirage dans la caractérisation des matériaux semiconducteurs en couches minces, tant du point de vue spectroscopique que thermique.

A l'instar des méthodes de détection photoacoustique et piézoélectrique, la méthode de détection par effet mirage fut initialement développée en vue d'applications spectroscopiques. Elle est rapidement apparue dans ce domaine comme une méthode d'une remarquable sensibilité /13/, bien adaptée à l'étude des couches minces, en particulier pour la mesure des très faibles absorptions. Par exemple, elle est actuellement couramment employée pour réaliser une spectroscopie quantitative des absorptions dans le pseudo-gap des films de semiconducteurs amorphes /14/. La méthode a également permis la première mesure du spectre d'absorption d'un puits quantique de semiconducteur /74/.

Les couches minces étudiées jusque là étaient déposées sur des substrats non diffusants (silice, verre, semiconducteur cristallin) ; dans la première partie du chapitre, nous montrons que la spectroscopie par effet mirage s'applique tout aussi bien à des films semiconducteurs déposés sur un substrat diffusant. L'étude présentée a pour but d'analyser, en fonction de leur stoechiométrie, les spectres d'absorption de films de CuInSe_2 polycristallins déposés sur alumine qui sont utilisés comme composants d'une cellule photovoltaïque.

L'ensemble des études optiques que nous venons de mentionner n'exploite, en réalité, qu'une partie du potentiel qu'offrent les méthodes photothermiques. En effet, l'analyse du signal

photothermique permet de déterminer les propriétés thermiques (diffusivité, effusivité) de l'échantillon /75, 76/ ; pour cela, cependant, les mesures doivent être effectuées sur une gamme de fréquences où la longueur de diffusion thermique de celui-ci est de l'ordre de grandeur de son épaisseur.

Dans le cas de films minces, une telle analyse nécessite donc d'opérer à fréquences élevées et n'est, bien sûr, possible que dans la mesure où le rapport signal sur bruit demeure convenable. Dans la seconde partie du chapitre, nous discutons en détail les conditions d'application de la détection mirage à la mesure de la diffusivité de couches minces et nous proposons une méthode expérimentale, illustrée ensuite par son application à un film de CuInSe_2 déposé sur verre. Enfin, dans la dernière partie, nous montrons que la spectroscopie par effet mirage à haute fréquence peut conduire à la localisation spatiale des régions absorbantes dans un film mince (absorption de volume ou de surface). Nous rapportons les spectres du module et de la phase de signaux obtenus à fréquence élevée sur l'échantillon précédent, qui mettent clairement en évidence que l'absorption observée aux énergies inférieures au gap optique est due à des centres situés au voisinage de la surface et non en volume.

2 - CARACTERISATION OPTIQUE DE FILMS MINCES SEMICONDUCTEURS DEPOSES SUR UN SUBSTRAT DIFFUSANT

2.1. BUT DE L'ETUDE

Ce travail a été effectué en collaboration avec D. Cahen (Weizman Institute - Israel) et R. Noufi (Solar Energy Research Institute - USA) dans le cadre du développement de nouveaux

matériaux et dispositifs destinés à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.

Dans la mise au point de cellules solaires ou autres dispositifs optoélectroniques, l'utilisation de films minces semiconducteurs polycristallins ou amorphes est recherchée en vue de simplifier les conditions de fabrication et d'en diminuer les coûts. Pour une telle application les propriétés optiques des films sont d'une grande importance.

CuInSe₂ est actuellement l'objet de nombreux travaux visant son utilisation dans la conversion photovoltaïque /77-79/. Ce semiconducteur apparaît en effet comme un bon candidat pour ce type d'application : il présente un gap optique direct situé à environ 1 eV, soit dans une région d'énergie optimale pour la conversion de l'énergie solaire ; de plus, son coefficient d'absorption est très élevé : des valeurs supérieures à $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ont été mesurées sur des échantillons cristallins aussi bien que sur des films /80/. Signalons, en particulier, la mise au point récente d'une cellule solaire, construite à partir d'une hétérojonction CdS/CuInSe₂ et constituée uniquement par des films minces /78, 79/. Elle présente une excellente stabilité et un rendement supérieur à 10%. Un schéma descriptif de la cellule est présenté Figure IV.1. Dans ce dispositif, le film de CuInSe₂ a pour rôle d'absorber la lumière ; la détermination de son spectre d'absorption est donc d'un grand intérêt. Le film est déposé sur un substrat d'alumine vitrifiée préalablement recouvert d'une couche de molybdène servant d'électrode (CuInSe₂/Mo/Al₂O₃). Le substrat étant diffusant, ce type de films ne peut être caractérisé optiquement par des mesures de transmission. Notre étude montre la contribution que

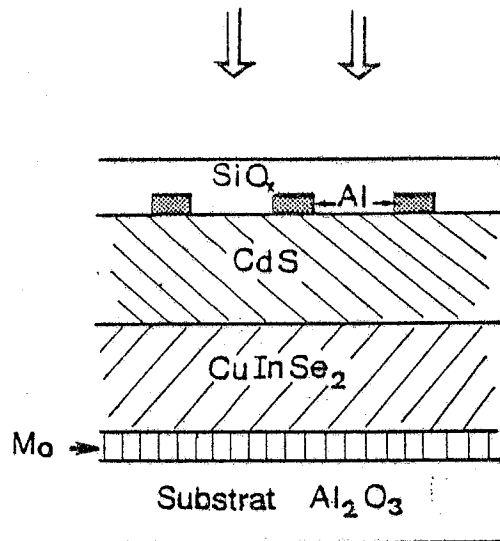


Fig. IV-1 - Cellule solaire $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ constituée uniquement de films minces (d'après Boeing Aerospace Company et SERI).

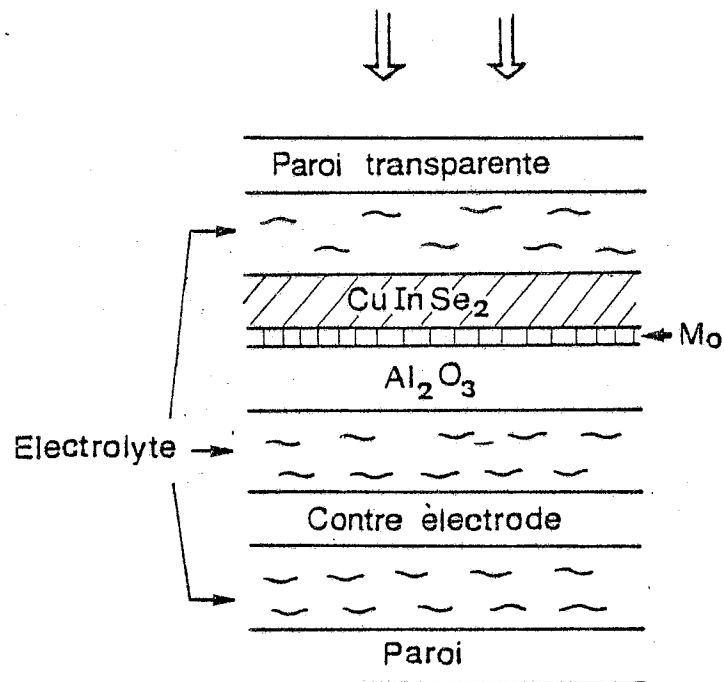


Fig. IV-2 - Cellule photoélectrochimique utilisée pour le test de l'activité photovoltaïque des films de CuInSe_2 .

peut apporter la spectroscopie photothermique à une telle caractérisation. Des spectres de films de CuInSe_2 dans une configuration très voisine ou identique à celle décrite ci-dessus, et pour diverses stoechiométries, sont présentés et discutés afin de préciser la composition donnant les propriétés optiques optimales. En particulier, une étude du bord d'absorption, lorsqu'il apparaît, permet de vérifier la nature de la transition et de déterminer la valeur du gap optique correspondant. A titre de comparaison, nous présentons les résultats obtenus sur un monocristal du même matériau.

Par ailleurs, Chen et Coll. /81/ ont proposé un système photoélectrochimique (Figure IV.2) visant à caractériser uniquement la contribution du film de CuInSe_2 à l'activité photovoltaïque de la cellule, en étudiant la réponse d'une jonction film/ électrolyte. Nous montrons que la méthode de spectroscopie par effet mirage est directement applicable à ce système semiconducteur/électrolyte et peut ainsi être associée aux méthodes photoélectrochimiques. Cette possibilité est illustrée par la présentation de spectres photothermiques et de spectres de photocourant sur un film mince et sur un cristal immergés dans un électrolyte.

2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

2.2.a) Description des échantillons

Les films minces de CuInSe_2 ont été préparés par R. Noufi (SERI), au moyen d'une méthode /78/ utilisant l'évaporation simultanée sous vide des trois éléments constitutifs (cuivre, indium, sélénium). En changeant les températures des creusets contenant le cuivre et l'indium, et donc le taux d'évaporation

de ces composants, des films de diverses compositions sont obtenus. Parmi les films que nous avons étudiés, six sont directement déposés sur Al_2O_3 , et un sur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en vue d'une caractérisation photoélectrochimique ultérieure. L'épaisseur est comprise entre 3,5 et 4,5 μm , celle de la couche de molybdène est de 0,3 μm . Le monocristal de CuInSe_2 , dopé p, a été fourni par F.A. Thiel de AT&T Bell Laboratories. Il est recouvert sur l'une de ces faces d'un contact d'or permettant son utilisation comme électrode.

L'épaisseur et la stoechiométrie des films étudiés ont été déterminées au SERI ; elles sont indiquées dans le tableau IV-1.

Echantillons	Substrat	x	y (%)	l_s (μm)
Film 37	Al_2O_3	0,37	1,5	3,5
42	"	0,42	2,5	4,5
46	"	0,46	2,5	4,0
51	"	0,51	2,5	4,5
55	"	0,55	2,0	4,2
60	"	0,60	1,5	3,7
46B	$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,46	3,0	3,8
Cristal		0,51	2,5	650

Tableau IV-1 - Composition et épaisseur des échantillons de CuInSe_2 étudiés.

La composition est exprimée par les paramètres x et y où x est donné par $(\text{Cu}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ et y est le pourcentage indiquant le déficit en sélénium par rapport à la proportion idéale de cet élément égale à : $3-2x$. L'épaisseur a été mesurée, à $\pm 0,1\mu\text{m}$ près, au moyen d'un profilomètre (TENCOR Alphastep). La stoechiométrie a été déterminée, avec une précision de 2%, par détection de la fluorescence X induite par un faisceau d'électrons.

2.2.b) Spectres photothermiques

Tous les spectres photothermiques rapportés dans ce chapitre, ainsi que les spectres de photocourant, ont été réalisés au moyen d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier conçu au laboratoire /82/ et capable d'opérer dans le visible et le proche infrarouge (de 0,4 à 2,7 μm). Nous avons utilisé comme système de détection un banc mirage classique du type de celui décrit au Chapitre I (Figure I.9). Deux enregistrements obtenus à des phases distinctes de la détection synchrone - en quadrature par exemple - permettent de déduire les spectres du module et de la phase du signal photothermique. Le spectre du module est ensuite corrigé de la répartition spectrale du flux incident. Cette normalisation est effectuée en divisant le spectre par un spectre obtenu à l'aide d'un détecteur dont la réponse est indépendante de la longueur d'onde - un détecteur pyroélectrique dans notre cas.

Afin d'obtenir un rapport signal-sur-bruit optimum, les mesures photothermiques ont été réalisées en immergeant les échantillons dans CCl_4 . La fréquence de modulation est de 120Hz. D'après les valeurs des diffusivités thermiques qui seront déterminées dans la seconde partie du chapitre, les longueurs de diffusion thermique à cette fréquence sont d'environ 40 μm pour les films ($D_s \approx 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour un film déposé sur verre de composition voisine du film 46) et de 90 μm pour le cristal ($D_s = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Ainsi, on peut effectivement considérer que dans ces conditions les films sont thermiquement fins ($l_s \approx 4\mu\text{m} \ll \mu_s$) et le cristal thermiquement épais ($l_s = 650\mu\text{m} \gg \mu_s$).

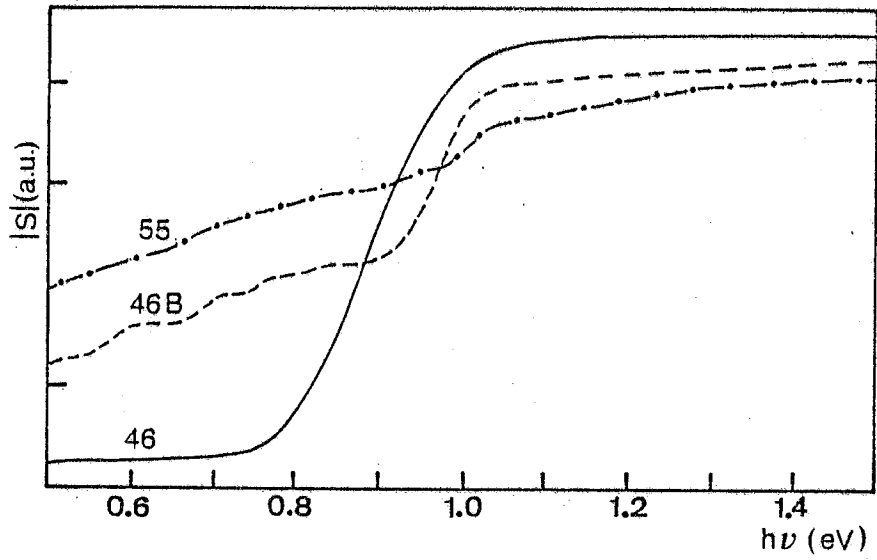


Fig. IV-3 - Spectres du module du signal photothermique pour trois films de CuInSe_2 . Les films 46 et 55 sont déposés sur Al_2O_3 , le film 46B sur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

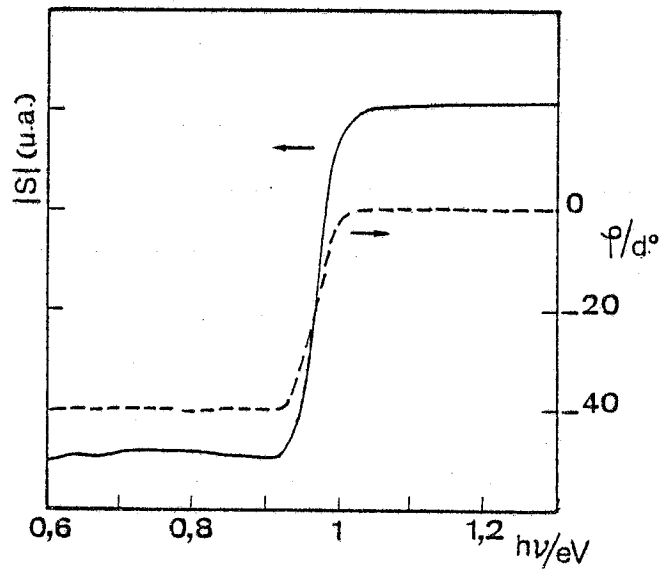


Fig. IV-4 - Spectre du module et de la phase du signal photothermique pour le monocristal de CuInSe_2 .

La Figure IV.3 montre les spectres du module du signal photothermique pour deux films de compositions différentes déposés sur Al_2O_3 (films 46 et 55 du tableau IV-1) et pour le film 46B déposé sur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de composition voisine de celle du film 46. Comme nous le montrons au paragraphe suivant, pour de tels échantillons, thermiquement fins, la phase du signal est constante. Le bord d'absorption apparaît clairement sur les spectres des films 46 et 46B, qui présentent un déficit en cuivre - l'absorption apparaissant en dessous de 0,9 eV pour le film 46B peut être attribuée au molybdène - par contre, il n'est quasiment plus détectable pour le film 55 riche en cuivre. Les spectres obtenus pour l'ensemble des films confirme cette observation : lorsque le rapport des concentrations Cu/In excède l'unité, une importante absorption apparaît aux énergies plus faibles que le gap. Son origine est liée à la très forte densité de porteurs majoritaires (p) - supérieure à 10^{20} cm^{-3} - constatée sur des films de telle composition par Noufi et Coll. /83/ et attribuée par ces auteurs à la présence probable, en plus de la phase CuInSe_2 , d'une phase de Cu_xSe ($1 \leq x \leq 2$) dégénéré.

La Figure IV.4 présente les spectres du module et de la phase du signal photothermique obtenus dans les mêmes conditions pour le monocristal.

2.2.c) Exploitation des spectres photothermiques. Détermination du coefficient d'absorption

A partir des spectres photothermiques normalisés, il est possible de déduire le coefficient d'absorption de l'échantillon en utilisant les expressions théoriques du signal photothermique.

2.2.c.1) Analyse du signal photothermique

La déviation Θ est proportionnelle à la température de surface τ_0 . Dans le cas général, τ_0 est donné par la relation (I₄₆) qui est une fonction complexe du coefficient d'absorption et des propriétés thermiques du système étudié. Cependant, elle prend une forme particulièrement simple dans les deux configurations que nous avons à considérer correspondant à un échantillon, soit thermiquement épais (cas du cristal), soit thermiquement mince (cas d'un film).

- Cas d'un échantillon thermiquement et optiquement épais : $\mu_s \ll l_s$ et $1/\alpha \ll l_s$

Ce qui revient à considérer un échantillon semi-infini. Dans l'expression (I₄₆) de τ_0 , on a : $d^+ = \exp(\alpha_s l_s) \rightarrow \infty$ et $\exp(-\alpha l_s) \rightarrow 0$, et cette expression devient :

$$\tau = \frac{\eta(1-R)\Phi_0}{2\hat{k}_s \sigma_s (g+1)} \left[\frac{\alpha \mu_s}{\alpha \mu_s + (1+j)} \right] \quad (\text{IV}_1)$$

D'où l'on déduit le module $|S|$ et la phase ψ du signal photothermique, qui s'écrivent respectivement :

$$|S| = S_\infty \left[\frac{(\alpha \mu_s)^2}{1 + (\alpha \mu_s + 1)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV}_2)$$

$$\psi = -\text{artg} \left(\frac{1}{\alpha \mu_s + 1} \right) + \psi_\infty \quad (\text{IV}_3)$$

où S_∞ et ψ_∞ représentent les valeurs asymptotiques du module et de la phase du signal pour $\alpha \mu_s \gg 1$, qui correspond à la saturation photothermique : le signal devient indépendant du coefficient d'absorption. Remarquons que dans cette analyse,

nous considérons que les variations de la réflectivité R de l'échantillon sont négligeables sur la gamme spectrale explorée. Pour le cristal de CuInSe_2 , cette hypothèse est justifiée ; en effet, Kazmerski et coll. /80/ ont montré que ces variations sont de l'ordre du pourcent.

On constate que le signal est fonction du produit $\alpha\mu_s$ du coefficient d'absorption par la longueur de diffusion thermique, autrement dit, il est uniquement sensible à l'énergie absorbée dans une couche de matériau dont l'épaisseur est de l'ordre de μ_s . C'est sur cette particularité que repose la réussite des méthodes photothermiques dans leur application à la spectroscopie des échantillons optiquement opaques.

La Figure IV.5 montre le comportement calculé à partir de (IV₂) et (IV₃) du module et de la phase du signal en fonction de $\alpha\mu_s$. On constate en particulier que la variation totale de la phase est de 45° et que le module dépend linéairement de $\alpha\mu_s$ jusqu'à $\alpha\mu_s \approx 0,3$. Les valeurs de $\alpha\mu_s$ peuvent être ainsi déduites autant des valeurs du module que de celles de la phase. Pour ce faire, cependant, il faut au préalable calibrer les mesures, c'est-à-dire déterminer S_∞ ainsi que φ_∞ , prise pour origine des phases, qui sont le module et la phase du signal à la saturation. Cette détermination peut être faite expérimentalement si la saturation est atteinte sur une partie du spectre ; ce qui est aisément réalisé dans le cas d'échantillons semiconducteurs pour des nombres d'ondes supérieurs à celui du gap optique. Finalement, l'analyse des spectres photothermiques à l'aide des relations (IV₂) et (IV₃) permet de déduire les valeurs du produit $\alpha\mu_s$. Si, par ailleurs,

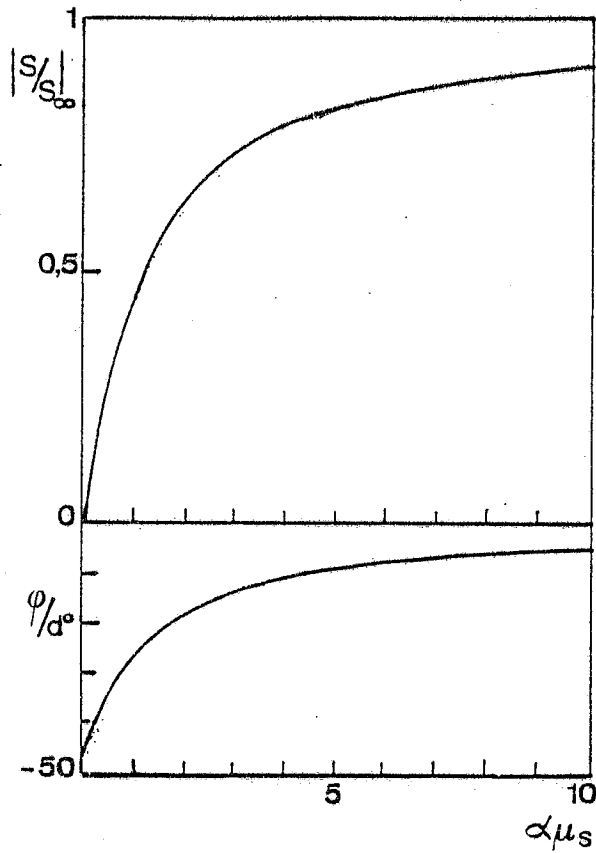


Fig. IV-5 - Comportement en fonction de $\alpha\mu_s$ du module et de la phase du signal photothermique calculé pour un échantillon thermiquement épais ($\mu_s \ll l_s$).

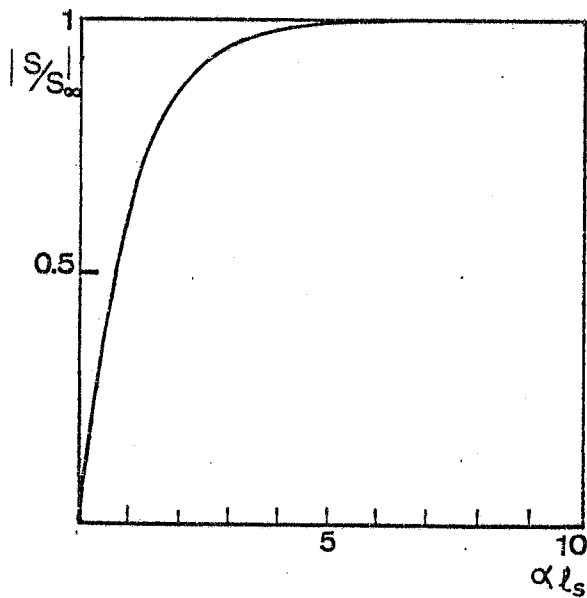


Fig. IV-6 - Comportement en fonction de αl_s du module du signal photothermique calculé pour un échantillon thermiquement mince ($\mu_s \gg l_s$).

les propriétés thermiques de l'échantillon sont connues, le coefficient d'absorption peut être évalué de façon absolue.

- Cas d'un échantillon thermiquement mince : $l_s \ll \mu_s$

On peut écrire : $d^* = \exp(\pm \sigma_s l_s) \approx 1 \pm \sigma_s l_s$

et l'expression (I46) de τ_o devient :

$$\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o \alpha}{2\hat{k}_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(\hat{r}-b)(1-\exp(-\alpha l_s)) + (\hat{r}b-1)\sigma_s l_s}{(b+g) + (gb+1)\sigma_s l_s} \right] \quad (IV_4)$$

Puisque, pour un film déposé sur un substrat les valeurs les plus faibles que puisse prendre le rapport des effusivités b sont de l'ordre de 0,1 - métal sur verre par exemple (Annexe A) - le dernier terme du dénominateur peut être négligé. Cette expression ne peut être simplifiée davantage qu'à la condition d'ordonner $1/\alpha$ et l_s , c'est-à-dire dans les deux cas suivants :

$1/\alpha \gg l_s$: échantillon très peu absorbant

Alors $\exp(-\alpha l_s) = 1 - \alpha l_s$

et (IV4) s'écrit

$$\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o}{2\hat{k}_s \sigma_s (b+g)} \alpha l_s \quad (IV_5)$$

$1/\alpha \ll l_s \ll \mu_s$: échantillon fortement absorbant

On peut écrire : $\exp(-\alpha l_s) = 0$ et $|\hat{r}| = \frac{\alpha \mu_s}{\sqrt{2}} \gg 1$

d'où :

$$\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o}{2\hat{k}_s \sigma_s (b+g)} \quad (IV_6)$$

On retrouve ici l'expression (II7) établie au Chapitre II.

Remarquons que (IV5) et (IV6) ont des phases identiques.

Dans le cas général d'un coefficient d'absorption quelconque, seule une simulation numérique de la relation (IV₄) permet de montrer que son module se comporte en fonction du produit αl_s comme $(1 - \exp(-\alpha l_s))$ et que sa phase est constante. Compte tenu des relations (IV₅) et (IV₆) établies pour les deux limites de $1/\alpha$, τ_o s'exprime par :

$$\tau_o = \frac{\eta(1-R)\Phi_o}{2\hat{k}_s \sigma_s (b+g)} [1 - \exp(-\alpha l_s)] \quad (IV_7)$$

Le module du signal peut donc s'écrire :

$$|S| = S_\infty [1 - \exp(-\alpha l_s)] \quad (IV_8)$$

S_∞ est la valeur atteinte par signal pour $\alpha l_s \gg 1$.

Notons que, comme pour le cristal, la variation de réflectivité des films de CuInSe₂ sur la gamme spectrale considérée est faible /80/, et R peut être simplement intégré à S_∞ . Cette approximation est discutée et précisément justifiée en Annexe D.

Il apparaît ici que le signal est simplement proportionnel à la fraction de puissance absorbée dans le film et que la saturation photothermique se confond avec la saturation optique. Nous désignons par ce dernier terme le fait que, lorsque $\alpha l_s \gg 1$, toute la puissance qui pénètre dans le film y est absorbée. Soulignons que ce modèle simple ne tient pas compte des réflexions multiples qui peuvent apparaître dans le film et viennent affecter la fraction de puissance absorbée. L'annexe D décrit les modifications qu'apporte la présence de réflexions multiples. Nous montrons en particulier que pour les films étudiés ici, négliger comme nous le faisons l'intervention de ce phénomène conduit à une erreur qui n'excède pas 10 %.

La Figure IV.6 montre l'évolution de $|S|$ en fonction de αl_s ; remarquons qu'elle est linéaire jusqu'à environ $\alpha l_s \approx 0,3$, et que la saturation est atteinte à moins de 1% près pour $\alpha l_s \approx 5$. L'analyse des spectres par la relation (IV₈) permet donc, en principe, de déduire les valeurs du produit αl_s et, ensuite, si l'épaisseur est connue, celles du coefficient d'absorption. Notons que si les films sont tels que les valeurs maximum de αl_s ne permettent pas d'atteindre la saturation - par exemple si $l_s < 0,5 \mu\text{m}$ pour $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ - la détermination expérimentale directe de S_∞ n'est plus possible. Dans ce cas, les mesures doivent être calibrées en ajustant le signal photothermique aux valeurs de l'absorption déduite de mesures de réflexion et de transmission dans une région spectrale d'absorption suffisamment élevée.

2.2.c.2) Exploitation des spectres expérimentaux

La Figure IV.7 présente les variations de αl_s , calculées à partir de (IV₈), en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents, pour les trois films déposés sur Al_2O_3 et présentant un déficit de cuivre. Compte tenu du bruit des mesures et aussi de l'incertitude introduite par la normalisation, les valeurs de αl_s peuvent être déduites jusqu'à $\alpha l_s \approx 3$, soit jusqu'à des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . Pour les échantillons 46, 42 et 37, $\alpha l_s = 1$ correspond à des valeurs de α de $2,5$, $2,2$ et $2,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. Les courbes pointillées ont été obtenues après un recuit de 30 minutes à 90°C dans l'air. Il a été montré, empiriquement, qu'un recuit améliore les performances des hétérojonctions CdS/CuInSe_2 /80/. On constate ici que son effet sur l'absorption des films de

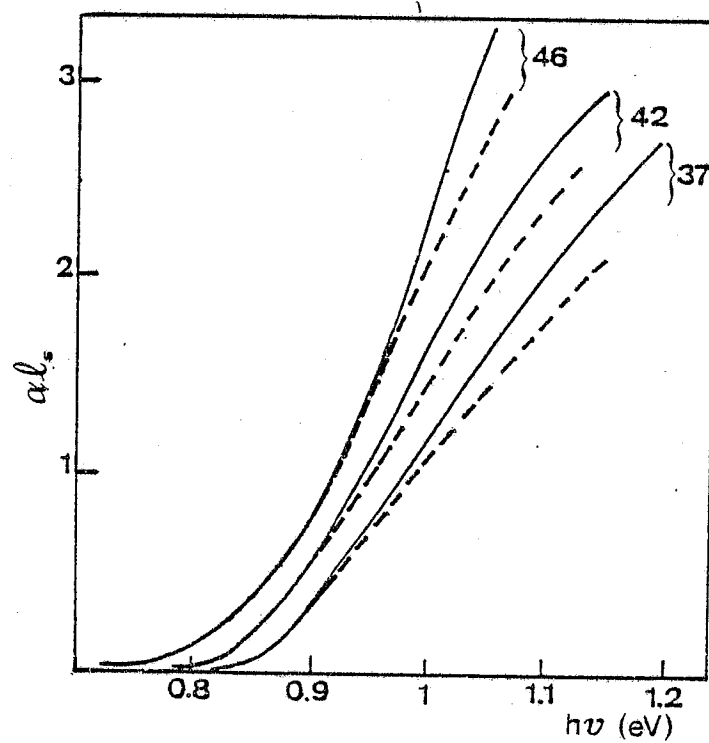


Fig. IV-7 - Spectres de α_L pour trois films de CuInSe_2 déposés sur Al_2O_3 : (—) avant recuit ; (---) après recuit.

CuInSe₂ est faible et même qu'il tend à réduire les pentes des spectres.

Dans le cas du film 46B déposé sur Mo/Al₂O₃ le molybdène contribue au signal à la fois par sa réflectivité et son absorption propre. Une analyse rigoureuse du signal serait ici particulièrement complexe et exigerait en outre la détermination préalable de ces deux grandeurs. En l'absence de données précises, nous avons supposé négligeable la réflexion sur le molybdène. Le signal peut alors s'exprimer par une relation de forme similaire à (IV₉) où l'absorption αl_s est simplement remplacée par la somme des contributions du film de molybdène et du semiconducteur (s) :

$$|S| = S_{\infty} [1 - \exp(-(\alpha l)_s - (\alpha l)_{Mo})] \quad (IV_9)$$

Cette expression appliquée au spectre 46B de la Figure IV.3 permet d'obtenir les variations de $(\alpha l)_s + (\alpha l)_{Mo}$ représenté par la courbe en trait plein de la Figure IV.8. Compte tenu du spectre présenté par le film 46 déposé sur Al₂O₃, on peut, de plus, considérer que l'absorption en dessous de 0,9 eV est essentiellement due au molybdène. Par ailleurs, nous avons vérifié sur un film de molybdène déposé sur Al₂O₃ que l'absorption $(\alpha l)_{Mo}$ est approximativement constante dans la région du seuil d'absorption de CuInSe₂. On peut donc déduire $(\alpha l)_s$ par simple soustraction. On obtient ainsi les courbes pointillées tracées sur la Figure IV.8, pour le film avant et après recuit.

L'analyse à partir de la relation (IV₂) du spectre du module du signal photothermique obtenu pour le cristal conduit aux valeurs de $\alpha \mu_s$ présentées Figure IV.9. La qualité du spectre permet d'évaluer $\alpha \mu_s$ jusqu'à environ 6, soit un coefficient

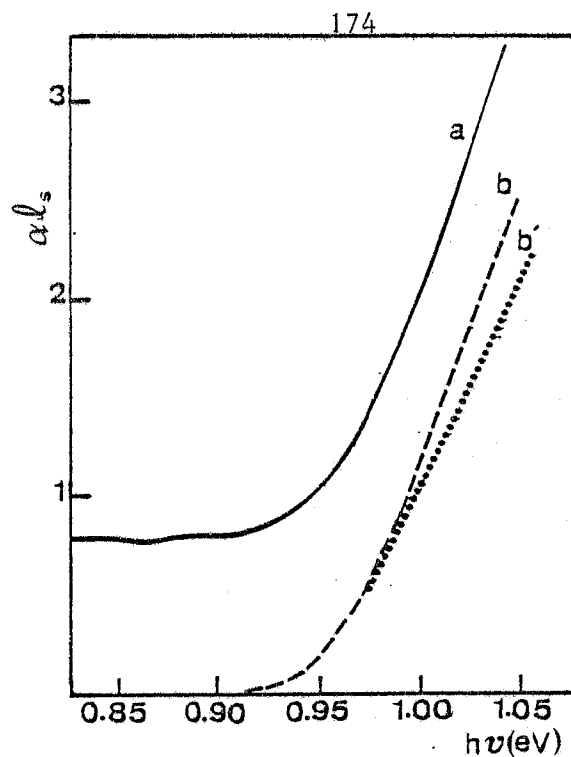


Fig. IV-8 - Résultats pour le film de CuInSe_2 46B déposé sur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: a) $(\alpha l)_s + (\alpha l)_\text{Mo}$ avant recuit ; b) $(\alpha l_s)_s$ après soustraction de l'absorption du molybdène de la courbe a ; b') comme la courbe b après recuit.

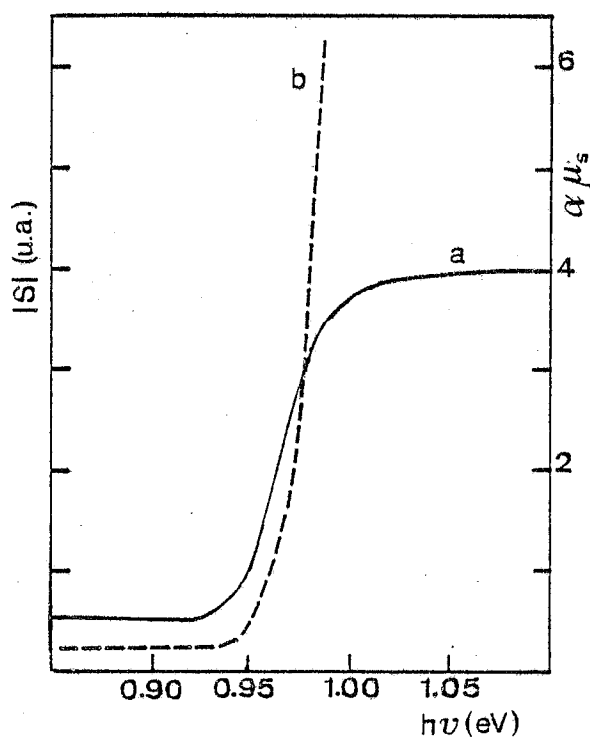


Fig. IV-9 - Résultats pour le monocristal de CuInSe_2 : a) spectre du module du signal photothermique ; b) $\alpha \mu_s$ calculé à partir de la courbe a.

d'absorption voisin de 700 cm^{-1} . Notons que pour atteindre par exemple 10^4 cm^{-1} il serait nécessaire d'opérer à une fréquence supérieure à 25 kHz. Nous avons vérifié que le spectre obtenu pour la phase du signal, rapporté Figure IV.4, est correctement interprété en introduisant dans la relation (IV₃) les valeurs de $\alpha\mu_s$ déduites du module. En particulier, pour les énergies inférieures au seuil d'absorption, on obtient un retard de phase de 40° ($\alpha\mu_s \approx 0,2$) par rapport au signal de saturation. Ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale de la phase. Ce qui prouve que l'absorption observée dans cette région spectrale ($\alpha \approx 20 \text{ cm}^{-1}$) est une absorption de volume et non une absorption située près de la surface ou encore due au contact métallique arrière.

2.2.d) Analyse du seuil d'absorption. Détermination de l'énergie de transition

Pour les semiconducteurs présentant une transition directe permise, le calcul de la probabilité de transition montre que, juste au-dessus du seuil, le coefficient d'absorption varie en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents selon l'expression /84/ :

$$\alpha h\nu = F(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{IV}_{10})$$

où F est une constante et E_g la valeur du gap optique. Si (IV₁₀) est vérifiée, les variations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sont représentées par une droite dont le point d'intersection avec l'axe $h\nu$ donne E_g . Nous avons appliqué une telle analyse aux films dont le spectre fait apparaître un bord d'absorption. Les variations de $(\alpha h\nu)^2 - 1$ étant constante - en fonction de $h\nu$ pour les films 37, 42, 46, sont présentées Figure IV.10. Au-delà de $\alpha l_s \approx 1$, elles sont linéaires sur environ 0,1 eV et

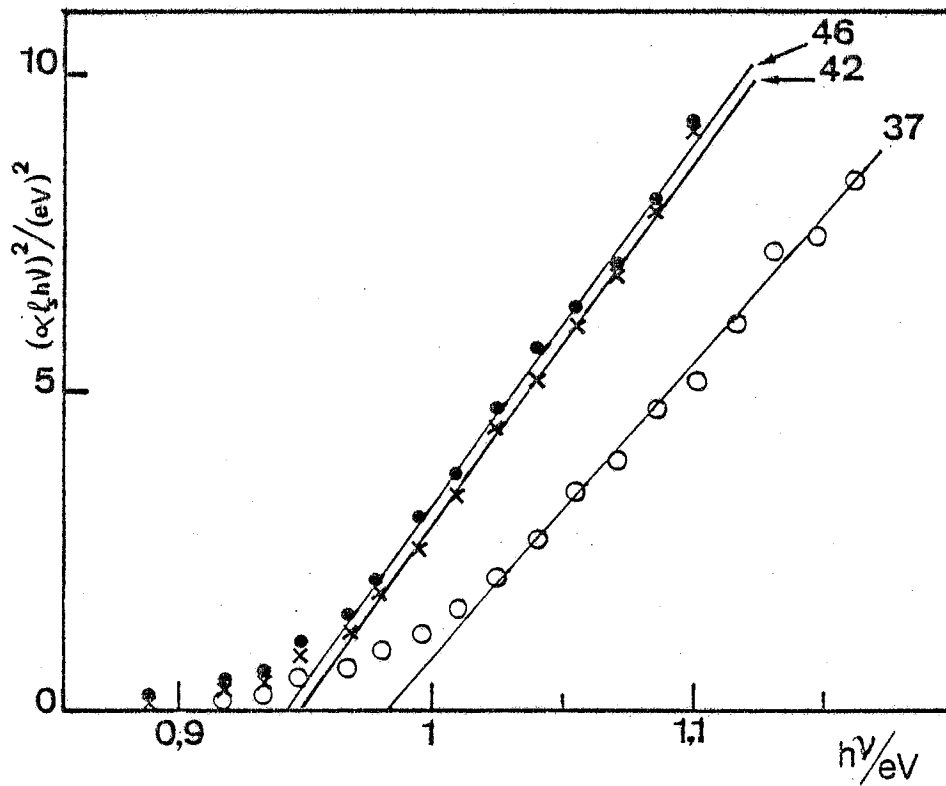


Fig. IV-10 - $(\alpha l_s h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour trois films de CuInSe_2 déposés sur Al_2O_3 : l'intersection des droites avec l'axe $h\nu$ conduit aux valeurs de E_g suivantes : 0,98, 0,95 et 0,94 eV pour les films 37, 42 et 46 respectivement.

confirment donc le caractère direct de la transition. Les valeurs de E_g déduites pour l'ensemble des films et le cristal sont rapportées tableau IV-2.

Echantillon	E_g (eV)	E_g (eV) après recuit
Film 37	0,98	0,96
42	0,95	0,95
46	0,94	0,92
46B	0,97	0,96

Cristal	0,968	

Tableau IV-2 - Valeurs des énergies de transitions déterminées à partir des spectres photothermiques pour les échantillons de CuInSe_2 .

On constate que pour les films, E_g est d'autant plus faible que le rapport $\text{Cu/In} = x/(1-x)$ est proche de 1. En ce qui concerne le cristal, la valeur indiquée a été déterminée simplement à partir de l'intersection avec l'axe $h\nu$ du bord d'absorption α_{ps} tel qu'il apparaît sur la Figure IV.9. En effet, étant donnée la rapidité des variations du coefficient d'absorption avec $h\nu$, et la gamme restreinte sur laquelle il est déterminé, la résolution des spectres ($7,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \approx 60 \text{ cm}^{-1}$) est insuffisante pour permettre de tirer des conclusions significatives du type d'analyse faite plus haut pour les films.

Films		Cristaux	
E_g (eV)	Référence	E_g (eV)	Référence
1,02	85	0,952	89
1,03 - 0,96 (après recuit)	86	0,97	80
1,02	87	0,94	90
0,98 - 1,01 (après recuit)	88	0,96	91
1,02	80	0,965	92

Tableau IV-3 - Valeurs des énergies de transitions rapportées dans la littérature pour des films et des cristaux de CuInSe_2 (à la température ambiante).

Le tableau IV-3 donne une revue des valeurs de E_g rapportées dans la littérature pour des films de CuInSe_2 déposés par diverses techniques ainsi que pour des échantillons cristallins. On remarque que les valeurs correspondant aux films sont plus dispersées et en moyenne plus élevées que celles des cristaux. La comparaison des tableaux IV-2 et IV-3 montre que la valeur de 0,968 eV que nous trouvons pour le cristal est en bon accord avec la moyenne des valeurs déterminées antérieurement, alors que celles obtenues pour les films sont plus faibles de quelques pour cent.

Nous observons sur les spectres des Figures IV.7 et IV.9 la présence, en dessous de E_g , d'une absorption résiduelle qui atteint plusieurs centaines de cm^{-1} pour les films et ne vaut qu'environ 20 cm^{-1} pour le monocristal. Des études spectroscopiques antérieures /89/ portant sur des cristaux d'une grande pureté ont montré que l'absorption apparaissant aux énergies plus faibles que E_g étaient dues à des transitions assistées par des phonons optiques de vecteurs d'onde voisins de zéro. La dépendance de α en fonction de $h\nu$ est alors de la forme $(h\nu - E_g + E_p)^2$ où E_p est l'énergie du phonon. Cependant, les coefficients d'absorption associés à ces transitions sont inférieurs à 15 cm^{-1} . Or, pour tous les échantillons étudiés ici, l'absorption résiduelle excède cette valeur ; de plus, nous n'avons constaté aucune partie linéaire sur les graphes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$. Cette absorption ne peut donc s'expliquer par un tel mécanisme, mais plutôt par la présence de défauts et/ou d'impuretés en concentration importante, qui

pourraient également être à l'origine de la dispersion des valeurs de E_g des films.

2.2.e) Mesures photoélectrochimiques

Chen et Coll. /81/ ont proposé de tester l'activité photovoltaïque des films de CuInSe_2 en étudiant la photoréponse d'une jonction film/électrolyte. Leur étude a permis de définir un électrolyte approprié à ce genre d'analyse, c'est-à-dire, en particulier, transparent dans la région d'absorption et aussi inerte que possible vis-à-vis des films CuInSe_2 . Il est constitué d'un solvant, l'acétonitrile, contenant du perchlorate de tétraéthylammonium (0,4M) comme électrolyte support et $\text{Co}(\text{bipyridyl})_3 (\text{ClO}_4)_2$ en concentration 0,1M. La présence du couple redox $\text{Co}(\text{bipy})_3^{2+}/^+$ permet alors d'obtenir un photocourant pour des électrodes de CuInSe_2 présentant un dopage p. Le photocourant est dû aux porteurs minoritaires photogénérés dans l'électrode semiconductrice qui peuvent atteindre sa surface avant de s'être recombinaisonnés. Une telle jonction semiconducteur électrolyte est analogue à une jonction shottky semiconducteur-métal /93/. Une couche de déplétion, dépourvue de porteurs libres, s'établit près de la surface du semiconducteur. Lorsque la jonction est soumise à un flux de photons d'énergie supérieure au gap, les paires électron-trou créées dans cette couche sont séparées par le champ électrique dû à la charge d'espace. Peuvent donc participer au photocourant les porteurs minoritaires créés dans la couche de déplétion mais aussi à son voisinage sur une épaisseur de l'ordre de leur longueur de diffusion.

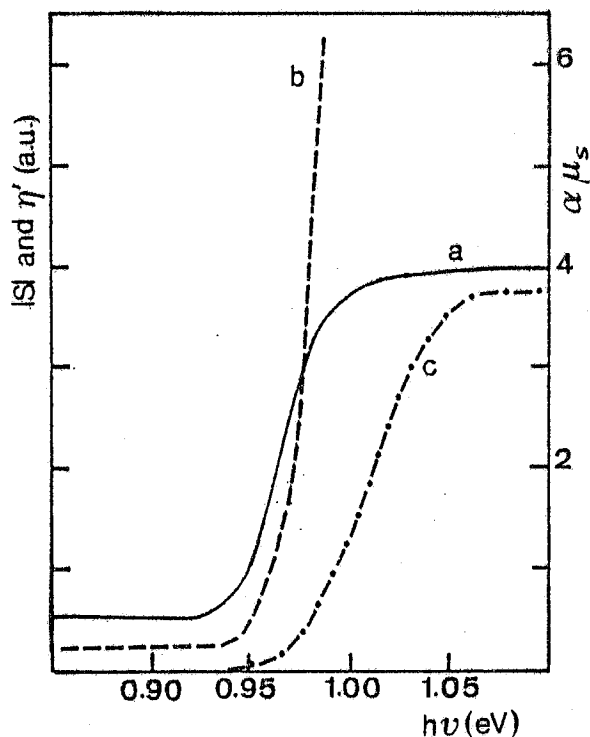


Fig. IV-11 - Spectres photothermiques et de photocourant obtenus pour le monocristal de CuInSe_2 immergés dans l'électrolyte, au potentiel de $-0,5\text{V/ECS}$: a) module du signal photothermique ; b) $\alpha\mu_s$ calculé à partir de la courbe a ; c) rendement η' : photocourant divisé par le nombre de photons incidents.

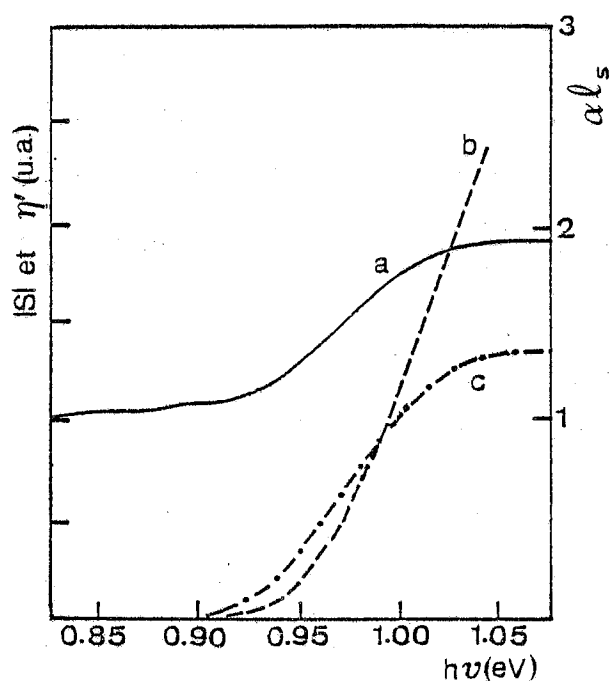


Fig. IV-12 - Spectres photothermiques et de photocourant obtenus pour le film de CuInSe_2 46B immergé dans l'électrolyte, au potentiel de $-0,5\text{V/ECS}$: a) module du signal photothermique; b) αl_s calculé à partir de a et après soustraction de l'absorption du molybdène ; c) rendement η' : photocourant divisé par le nombre de photons incidents.

Nous avons utilisé le système électrochimique ci-dessus afin de montrer la possibilité d'associer mesures photoélectrochimiques et mesures par effet mirage dans une même configuration expérimentale. En insérant une cellule électrochimique du même type de celle décrite au Chapitre II dans le dispositif de spectroscopie photothermique par transformée de Fourier, nous avons réalisé des spectres de photocourant ainsi que des spectres photothermiques du monocristal et du film 46B, tous deux de type p. Pour les mesures de photocourant, l'électrode semiconductrice est polarisée en inverse à un potentiel fixe, mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Le maintien du potentiel est assuré par un potentiostat qui permet également la mesure du courant photo-induit. Les électrodes étant de type p, ce courant est dû aux électrons et il apparaît aux polarisations cathodiques à partir de $-0,1 \text{ V/ECS}$ /81/.

Les Figures IV.11 et IV.12 montrent les spectres de photocourant obtenus pour le cristal et le film 46B au potentiel de $-0,5 \text{ V/ECS}$. Le photocourant est corrigé des variations du flux incident rapporté à l'énergie $h\nu$ des photons afin d'obtenir une grandeur proportionnelle au rendement quantique η' de la jonction (nombre de porteurs collectés/nombre de photons incidents). Sont également portés sur ces figures les spectres photothermiques mesurés in situ dans la cellule électrochimique. Ils ne présentent aucune différence visible par rapport aux spectres obtenus plus haut dans CCl_4 (Fig. IV.3 et IV.4).

Une expression théorique simple du rendement η' est donnée par le modèle de Gärtner /94, 95/. Ce modèle suppose que tous les porteurs minoritaires photogénérés dans la couche de

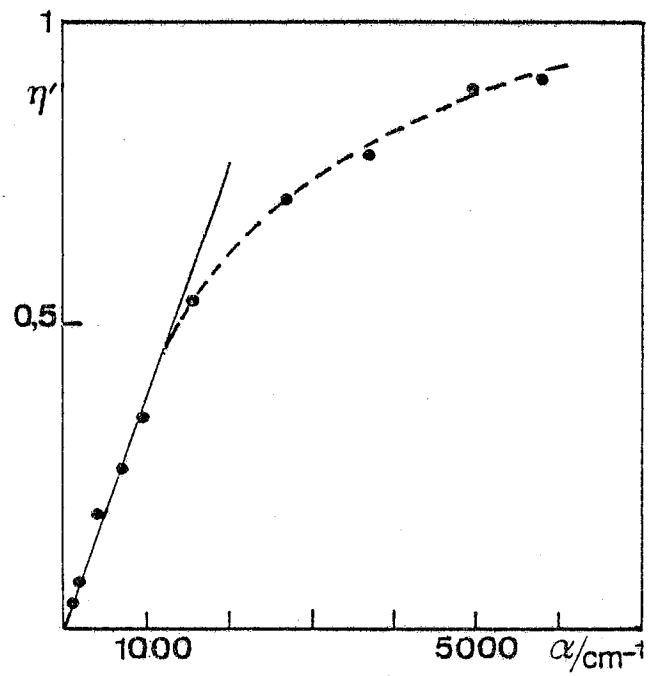


Fig. IV-13 - Rendement quantique η' en fonction du coefficient d'absorption α pour le film 46B.

déplétion et tous ceux qui atteignent cette couche par diffusion, contribuent au photocourant. Il néglige en particulier la présence de phénomènes de recombinaison dans la couche de déplétion et à la surface de l'électrode, ainsi que le courant de porteurs majoritaires photogénérés dans la région de charge d'espace diffusant vers la surface à l'encontre du champ électrique /96/. Dans le cadre de ce modèle, le rendement η' s'écrit :

$$\eta' = 1 - \frac{\exp(-\alpha L_{CE})}{1 + \alpha L_n} \quad (IV_{11})$$

où L_{CE} désigne l'épaisseur de la région de charge d'espace et L_n la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (les électrons dans le cas présent).

η' est uniquement sensible à la puissance absorbée sur une épaisseur voisine de $L_{CE} + L_n$. L'important décalage entre le spectre photothermique et celui de η' dans le cas du cristal (Figure IV.11) s'explique donc par la différence des épaisseurs sondées par les deux méthodes. En effet, pour le signal photothermique obtenu sur un matériau thermiquement épais (expression (IV₂)), l'épaisseur caractéristique est la longueur de diffusion thermique μ_s . L_{CE} et L_n étant de l'ordre du micron /97/ et $\mu_s = 90 \mu m$, la saturation du signal photothermique intervient pour des valeurs du coefficient d'absorption beaucoup plus faibles que la saturation du photocourant. Dans le cas du film (Figure IV.12), au contraire, le signal photothermique S est sensible à l'énergie totale déposée dans le film (expression (IV₈)). Comme son épaisseur $l_s = 3,8 \mu m$ est de l'ordre de $L_{CE} + L_n$, la croissance puis la saturation de S et η' apparaissent dans la même région spectrale. Sur la Figure IV.13 nous avons porté η' en

fonction des valeurs de α déterminées à partir du spectre photothermique. Pour α inférieur à $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, on obtient une dépendance approximativement linéaire. Or, lorsque $1/\alpha$ est grand devant L_{CE} et L_n , l'expression (IV₁₁) devient :

$$\eta' \approx (L_{CE} + L_n) \quad (\text{IV}_{12})$$

Suivant cette expression, la pente de la droite obtenue conduit à une valeur de $L_{CE} + L_n$ de $3,7 \mu\text{m}$, dont l'ordre de grandeur paraît raisonnable. En effet, une valeur de L_n de $1 \mu\text{m}$ a été mesurée sur un cristal de CuInSe_2 /97/. Cependant, cette valeur est voisine de l'épaisseur du film, et l'hypothèse $L_{CE} + L_n \gg 1$, faite dans le modèle de Gärtner /94/ n'est plus vraiment vérifiée. De plus, aux valeurs plus élevées de α , aucun couple de valeurs de L_{CE} et L_n ne permet de rendre compte du comportement de η' à partir de l'expression (IV₁₁). Il apparaît donc que l'analyse de la photoréponse d'un tel système nécessite l'utilisation d'un modèle théorique plus élaboré, associé à une étude expérimentale approfondie.

2.3. CONCLUSION

Les résultats que nous venons de décrire montrent que la spectroscopie par effet mirage permet, moyennant certes quelques hypothèses, d'évaluer sur une gamme étendue, le coefficient d'absorption de films semiconducteurs déposés sur un substrat diffusant. Par de telles mesures, il est possible de mettre en évidence le seuil d'absorption, d'en préciser la nature et la position énergétique. Bien qu'approximative, cette caractérisation présente un intérêt accru du fait que ces films sont destinés à être intégrés dans des dispositifs de conversion photovoltaïque. Elle permet en particulier d'effectuer une étude

de la photoréponse de la jonction film/électrolyte en fonction du coefficient d'absorption. Cette dernière peut alors contribuer à une meilleure compréhension des processus mis en jeu, et à leur modélisation en vue de l'estimation de paramètres électroniques tels que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et la vitesse de recombinaison en surface.

3 - MESURE DE LA DIFFUSIVITE THERMIQUE DE FILMS MINCES SEMICONDUCTEURS.

3.1. PRESENTATION

Durant la dernière décennie, plusieurs méthodes photothermiques ont été développées en vue de mesurer, avec une grande précision, la diffusivité thermique. La plupart d'entre elles ont l'avantage de n'imposer aucun contact mécanique avec l'échantillon. La source de chaleur est localisée à une des surfaces de l'échantillon ; en régime modulé, les propriétés thermiques de celui-ci sont déduites d'une analyse de la dépendance en fréquence du signal photothermique. Pour qu'une telle analyse aboutisse, il est nécessaire que sur la gamme de fréquence étudiée, la longueur de diffusion thermique et l'épaisseur de l'échantillon soient mises en concurrence. Deux configurations expérimentales sont habituellement envisagées. L'une consiste à effectuer l'excitation et la détection d'un même côté de l'échantillon, alors que dans l'autre, les variations de température sont détectées à la surface non excitée, après transmission de la chaleur à travers l'échantillon. Les grandeurs thermiques impliquées dans ces expériences sont la diffusivité D du matériau ainsi que son

effusivité, par le biais de ses rapports b et g , aux effusivités des milieux adjacents.

Les premières mesures thermiques au moyen de la méthode de détection par effet mirage ont été effectuées par Rousset et Lepoutre /76/ : basées sur le principe général décrit plus haut, elles consistent à analyser en fonction de la fréquence, le signal détecté à la surface non excitée de l'échantillon. Remarquons que, grâce à son caractère local, la détection mirage donne accès à la répartition spatiotemporelle du flux de chaleur dans le milieu sondé, et a permis ainsi le développement de méthodes de mesures originales. Par exemple, la diffusivité d'un milieu thermiquement épais, transparent à la longueur d'onde du faisceau sonde, peut être aisément déterminée en sondant directement dans le milieu à des distances différentes de la surface chauffée /98/. En effet, d'après l'expression (I_{ϕ}) la phase et le logarithme de l'amplitude varient comme $-x/\mu$ (où μ est donné par $\sqrt{D/nf}$). Indiquons également la méthode développée récemment par Kuo et coll. /99/ : s'appuyant sur une analyse tridimensionnelle de la diffusion de la chaleur à partir d'une source ponctuelle, elle permet la mesure de la diffusivité d'échantillons opaques.

La détermination de la diffusivité thermique de films minces implique, afin d'obtenir des longueurs de diffusion thermique de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film, la réalisation de mesures à hautes fréquences. Plusieurs auteurs /100-105/ ont montré l'aptitude des méthodes photothermiques à ce type de caractérisation ; cependant, certains facteurs limitent le domaine d'application de chaque technique :

- dans le cas d'une détection photoacoustique /100-101/, la bande passante limitée du microphone et parfois les déformations dynamiques de l'échantillon /19,75/ empêchent l'étude de matériaux de grande diffusivité et/ou de petite épaisseur.
- en radiométrie infrarouge /102/, la faiblesse du signal impose l'utilisation de sources puissantes et rend difficile l'application à des échantillons de faible émissivité infrarouge (par exemple, les métaux ou les semiconducteurs à température ambiante),
- avec une détection pyroélectrique /103-104/, le film doit être fixé au détecteur par un contact mécanique,
- dans la technique de photodéformation /105/, l'échantillon doit présenter une qualité optique suffisante pour ne pas affecter la cohérence du faisceau sonde. De plus, cette technique nécessite de traiter les mesures par une analyse numérique très complexe.

Nous nous proposons de discuter les conditions d'application de la détection mirage à la caractérisation thermique de films minces déposés sur un substrat. Aux fréquences élevées, le problème essentiel est celui de la taille finie du faisceau sonde, puisqu'alors la longueur de diffusion thermique du milieu sondé peut devenir de l'ordre de grandeur du rayon du faisceau sonde (quelques kHz dans l'air pour un rayon de 50 μm). Nous montrerons que la mise en oeuvre d'une méthode différentielle permet de passer outre cette difficulté. A titre d'exemple, nous avons caractérisé le système constitué d'un film mince polycristallin de CuInSe_2 déposé sur verre. Nous comparerons les résultats obtenus à la diffusivité thermique du monocristal,

étudié au paragraphe précédent, mesurée par la méthode de Kuo et coll. /99/.

3.2. THEORIE ET METHODE EXPERIMENTALE

Dans le cas d'une source de chaleur plane et modulée, l'amplitude complexe de la déviation du faisceau sonde dans le fluide g, à une distance x de la surface de l'échantillon, est donnée par l'expression (I₆₈), qui peut s'écrire :

$$\Theta(x) = Q_0 \tau_s \sigma_g \exp(-\sigma_g x) \quad (IV_{13})$$

où $Q_0 = - \frac{L}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T}$ est un facteur indépendant de la fréquence et τ_s est la température de surface.

Comme nous le verrons plus loin, la diffusivité de l'échantillon peut être déduite de la dépendance en fréquence de l'amplitude ou de la phase de la température de surface. La dépendance de la phase ayant la forme la plus simple, l'analyse porte le plus souvent sur les variations de cette grandeur. Toutefois, dans une mesure par détection mirage, un second facteur dépendant de la fréquence apparaît : $\exp(-\sigma_g x)$. Il traduit la diffusion de la chaleur de la surface au faisceau sonde. Si le rayon w du faisceau sonde est beaucoup plus petit que la longueur de diffusion thermique μ_g - condition réalisée à basse fréquence - le retard de phase supplémentaire introduit vaut $-x/\mu_g$, soit une fonction linéaire de $\sqrt{f}$. Donc, la procédure habituelle conduisant aux paramètres thermiques impose la détermination préalable de la distance x et de la diffusivité du milieu sondé. Cependant, à haute fréquence, μ_g devient de l'ordre de grandeur de w, et l'expression (IV₁₃) n'est plus valable. Elle doit alors être intégrée sur le profil du faisceau

sonde. Nous avons discuté ce problème § I.4.2. D'après (I₆₇) et (I₆₈), la déviation se met sous la forme :

$$\Theta(x) = Q_0 \tau_s \sigma_g \left\{ \exp(-\sigma_g x) \mathcal{C} \left(\frac{w}{\mu_g}, x \right) \right\} \quad (\text{IV}_{14})$$

où $\mathcal{C}$ est la fonction traduisant l'effet de l'intégration. Le terme entre accolades rend compte de la diffusion de la chaleur dans le fluide. Nous avons constaté (§ I.4.2) que la taille finie du faisceau sonde a des conséquences très importantes sur le comportement du module et de la phase de Θ en fonction de la fréquence. Rappelons que pour $x=w=50\mu\text{m}$, l'effet apparaît à environ 1 kHz dans l'air ; à 30 kHz par exemple, on a $w/\mu_g \approx 3$ et d'après la Figure I-8, la phase est décalée d'environ 90° par rapport à la valeur que donnerait un faisceau sonde infiniment fin. Ainsi, l'analyse quantitative de mesures de phase, dans une configuration expérimentale donnée, est soumise à la prise en compte de cet effet. Cette opération paraît cependant délicate, voire impossible à réaliser de façon précise, puisque les paramètres dont il dépend (distance x , rayon du faisceau, parallélisme faisceau sonde, échantillon), ne sont pas, eux-mêmes connus avec une précision suffisante.

Afin de s'affranchir d'une telle difficulté, nous avons envisagé d'effectuer deux mesures de phase dans des configurations expérimentales distinctes mais où la diffusion thermique dans le fluide est introduite exactement de la même façon. La soustraction des deux mesures permet ensuite d'éliminer l'effet de celle-ci et de ne conserver que la contribution de la diffusion de la chaleur dans le film. Selon le type d'échantillon et les modes d'excitation possibles, deux

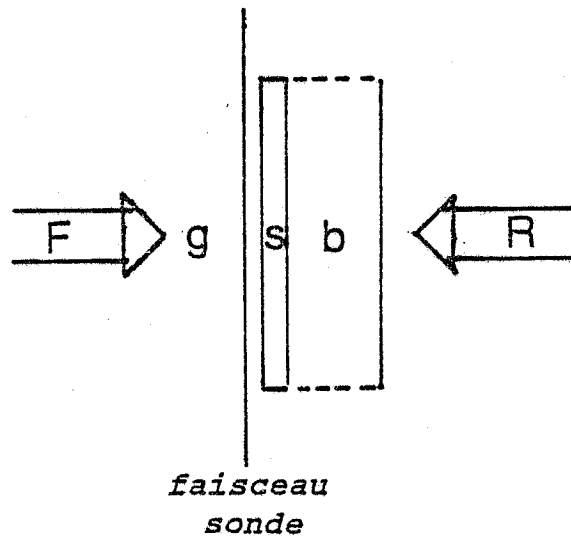


Fig. IV-14 - Principe des deux modes d'excitation : g : fluide sondé ; s : film absorbant ; b : substrat transparent ; F : excitation de la surface avant ; R : excitation de la surface arrière.

solutions peuvent être proposées. Dans le cas d'un film absorbant déposé sur un substrat transparent, les deux mesures de phase sont réalisées sur le film lui-même en chauffant pour l'une la surface du film qui est au contact du substrat, et pour l'autre, la surface au contact du milieu ambiant, la position du faisceau sonde de détection étant maintenue constante. Dans le cas contraire (film transparent sur substrat absorbant) ou lorsque film et substrat sont absorbants, deux échantillons sont utilisés ; l'un est constitué par le film sur son substrat et l'autre est homogène et épais (par exemple le substrat nu). Pour chaque mesure, l'échantillon doit alors être placé exactement à la même distance du faisceau sonde.

Considérons d'abord la première situation où les excitations des surfaces avant (côté milieu ambiant) et arrière (côté substrat), du film, sont possibles, et qui correspond par exemple à un film très absorbant déposé sur un substrat transparent et chauffé optiquement. Le principe des deux mesures est défini Figure IV.14.

Supposer que l'excitation est localisée à la surface signifie que le milieu est tel que :

$$1/\alpha \ll l_s \quad \text{et} \quad 1/\alpha \ll \mu_s$$

Sous ces conditions, déjà envisagées au § II.2, les expressions théoriques de l'amplitude complexe des déviations relatives aux excitations avant (Θ_F) et arrière (Θ_R) se déduisent aisément des relations (I₄₆), (I₄₇) de τ_0 et τ_1 et de l'expression (IV₁₄) ; elles prennent la forme suivante :

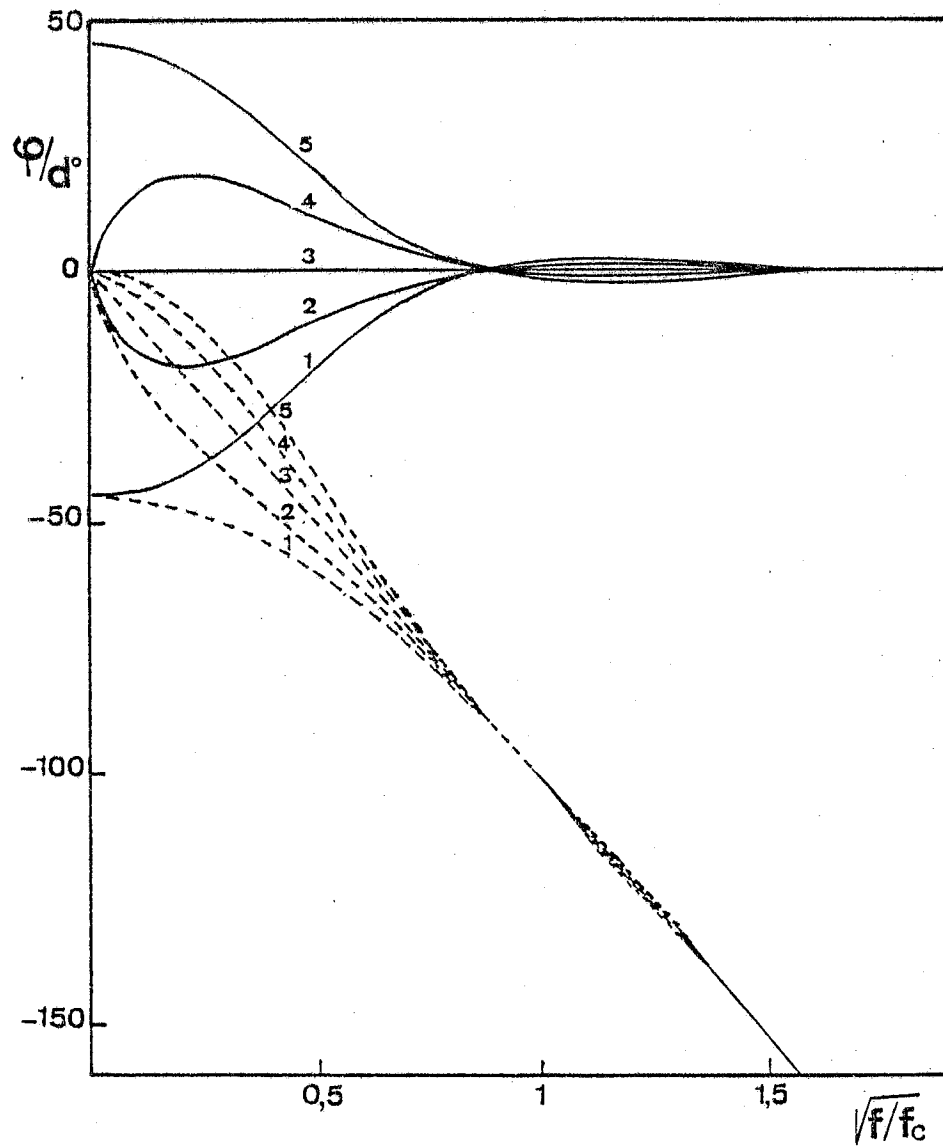


Fig. IV-15 - Phase du signal photothermique, en $x = 0$, en fonction de $\sqrt{f/f_c}$ dans les deux modes d'excitation :
 (—) avant, (---) arrière, et pour diverses valeurs de b :
 1) $b = 0$; 2) $b = 0,33$; 3) $b = 1$; 4) $b = 3$; 5) $b = \infty$.

$$\theta_F = Q_1 (1-R_{sg}) \left[\frac{(1+b)\exp(\sigma_s l_s) + (1-b)\exp(-\sigma_s l_s)}{(1+g)(1+b)\exp(\sigma_s l_s) - (1-g)(1-b)\exp(-\sigma_s l_s)} \right] \left\{ \exp(-\sigma_g x) \mathcal{C}(w/\mu_g, x) \right\} \quad (IV_{15})$$

$$\theta_R = Q_1 (1-R_{sb}) \left[\frac{2}{(1+g)(1+b)\exp(\sigma_s l_s) - (1-g)(1-b)\exp(-\sigma_s l_s)} \right] \left\{ \exp(-\sigma_g x) \mathcal{C}(w/\mu_g, x) \right\} \quad (IV_{16})$$

$$\text{avec :} \quad Q_1 = - \frac{L}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\eta \Phi_0}{2 \hat{k}_s} \frac{\sqrt{D_s}}{D_g} \quad (IV_{17})$$

Q_1 est indépendant de la fréquence.

Les termes entre crochets des expressions ci-dessus sont relatifs à la température de surface. Ils gouvernent les variations de phase en fonction de la fréquence des déviations en $x = 0$. La Figure IV.15 montre, pour $g = 0$ et diverses valeurs de b , les variations de phase de ces deux termes en fonction de la variable réduite $\sqrt{f/f_c}$; f_c désigne la fréquence caractéristique de l'échantillon définie par :

$$f_c = \frac{D_s}{l_s^2} \quad (IV_{18})$$

Aux basses fréquences, lorsque la fonction $\mathcal{C}$ vaut 1, la diffusion dans le fluide introduit un retard de phase supplémentaire $-x/\mu_g$, linéaire en $\sqrt{f}$, qui peut être déduit aisément des variations de phase de θ_F pour $f > f_c$. Donc, quand g est connu ou encore très inférieur à 1 (si le fluide est un gaz, par exemple), l'ajustement des mesures de phase à leurs variations théoriques en fonction de $\sqrt{f}$ permet de déterminer f_c et b . Si l'épaisseur de l'échantillon et les propriétés du

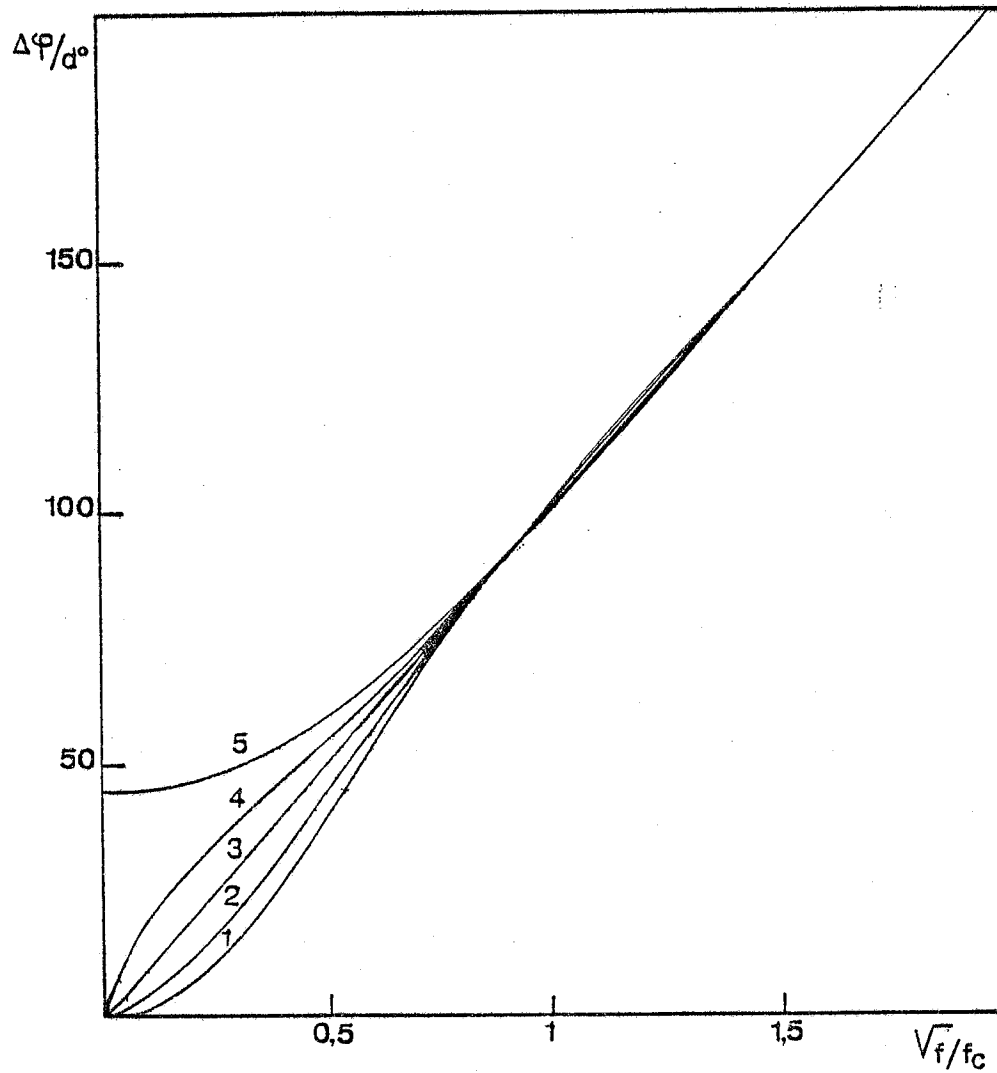


Fig. IV-16 - Déphasage en fonction de $\sqrt{f}/f_c = l_s / (\mu_s \sqrt{\pi})$ du signal en excitation arrière par rapport au signal en excitation avant pour diverses valeurs de b : 1) $b = 0$; 2) $b = 0,33$; 3) $b = 1$; 4) $b = 3$; 5) $b = \infty$.

substrat sont connues, il est alors possible de déduire la diffusivité D_s de l'échantillon, son effusivité e_s et par suite sa conductivité k_s , puisque $k_s = e_s \sqrt{D_s}$. C'est sur ce principe que sont basées certaines des méthodes de mesures de diffusivité proposées antérieurement utilisant les détections photoacoustique /75, 100/ ou par effet mirage /76/.

La méthode différentielle envisagée ici consiste à mesurer le retard de phase $\Delta\varphi$ entre les signaux induits par les excitations arrière et avant :

$$\Delta\varphi = \varphi(\Theta_F) - \varphi(\Theta_R)$$

D'après (IV₁₅) et (IV₁₆) on constate que $\Delta\varphi$ est simplement égal à la phase du numérateur du terme entre crochets dans l'expression de Θ_F , soit :

$$\operatorname{tg} \Delta\varphi = \left[\frac{1 - [(1-b)/(1+b)] \exp(-2l_s/\mu_s)}{1 + [(1-b)/(1+b)] \exp(-2l_s/\mu_s)} \right] \operatorname{tg}(l_s/\mu_s) \quad (\text{IV}_{19})$$

$\Delta\varphi$ ne dépend de la fréquence que par l_s/μ_s qui s'écrit aussi :

$$l_s/\mu_s = \sqrt{\pi} \sqrt{(f/f_c)} \quad (\text{IV}_{20})$$

Notons, en outre, qu'il est indépendant des propriétés thermiques du milieu sondé (g), puisque seul le rapport des effusivités $b = e_b/e_s$ apparaît. La Figure IV.16 présente le comportement de $\Delta\varphi$ en fonction de $\sqrt{f/f_c}$, pour différentes valeurs de b . Pour $f > f_c$, la fraction réfléchie de l'onde thermique devient négligeable et $\Delta\varphi$ tend vers l_s/μ_s - phase d'une onde thermique à l'abscisse l_s . Ainsi, d'après (IV₂₀) le graphe de $\Delta\varphi$ en fonction de $\sqrt{f}$ est linéaire et la valeur de f_c peut être déduite de sa pente égale à $\sqrt{(\pi/f_c)}$. b est ensuite évalué en ajustant ce graphe aux variations théoriques pour $f < f_c$. Indiquons, par exemple, que b est de l'ordre de 0,1 pour

un film métallique sur verre et de 10 pour le système silice/silicium.

Si l'excitation n'est possible qu'à une seule des surfaces du film, il est nécessaire d'utiliser un schéma expérimental différent. L'application d'une méthode différentielle impose une mesure de calibration à l'aide d'un échantillon de référence thermiquement épais. Dans les deux mesures de phase, la distance entre l'échantillon et le faisceau sonde doit être maintenue constante, en appliquant, par exemple, les surfaces des deux échantillons sur un plan référence. Pour l'échantillon servant de calibration, la relation (IV₁₅) se réduit à (en faisant $\sigma_s l_s \rightarrow \infty$) :

$$\Theta_F(x) = \frac{Q_1}{1+g} \left\{ \exp(-\sigma_g x) \mathcal{G} \left(\frac{w}{\mu_g}, x \right) \right\} \quad (\text{IV}_{21})$$

Puisque la dépendance en fréquence de cette expression est uniquement liée à la diffusion de la chaleur dans le milieu sondé, la différence φ (film) - φ (calibration) se comporte comme la phase du terme entre crochets de l'expression (IV₁₆) de Θ_R dans le cas d'une excitation de la surface arrière du film - ou de l'expression (IV₁₅) de Θ_F dans le cas d'une excitation de la surface avant. Les méthodes d'analyse mentionnées plus haut s'appliquent alors directement /75, 76, 100/.

3.3. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons appliqué la première méthode décrite à la caractérisation thermique d'un film polycristallin de CuInSe₂ déposé sur verre. Ce film, épais de 3,5 μm et obtenu dans les mêmes conditions que les films étudiés au paragraphe précédent, présente une composition et des propriétés optiques très proches

du film 46 (tableau IV-1). Nous avons déjà indiqué que pour de tels films, le coefficient d'absorption au-dessus du seuil (situé à environ 0,95 eV) atteint des valeurs voisines, voire supérieures, à 10^5 cm^{-1} .

Le montage expérimental est constitué d'une cellule mirage compacte du type de celle décrite Chapitre I (Fig. I.10), dont le détecteur possède une bande passante supérieure à 150 kHz. L'échantillon est chauffé périodiquement dans l'air par le faisceau, non focalisé d'un laser argon ($h\nu \approx 2,5 \text{ eV}$) d'une puissance de 3 W. Dans ces conditions, le rapport signal sur bruit est suffisant pour opérer jusqu'à 100 kHz. Le signal est traité par une détection synchrone double mesurant simultanément deux composantes en quadrature ou bien directement l'amplitude et la phase. La modulation du faisceau incident est assurée par un modulateur acousto-optique piloté par l'oscillateur interne de la détection synchrone. L'excursion en fréquence, ainsi que l'acquisition et le stockage des données sont gérées automatiquement par un microordinateur.

Afin de maintenir le réglage faisceau sonde-échantillon pour les mesures en excitation avant et arrière, la cellule mirage est montée sur une platine de rotation, en prenant soin que le faisceau excitateur illumine la même région du film dans les deux positions.

Pour un semiconducteur, soumis à un flux de photons d'énergie supérieure au gap optique, la chaleur est générée principalement par deux processus non radiatifs : la thermalisation immédiate des porteurs photogénérés vers les bords de bandes, suivie de leur recombinaison à travers la bande interdite. Durant ce deuxième processus, la diffusion des

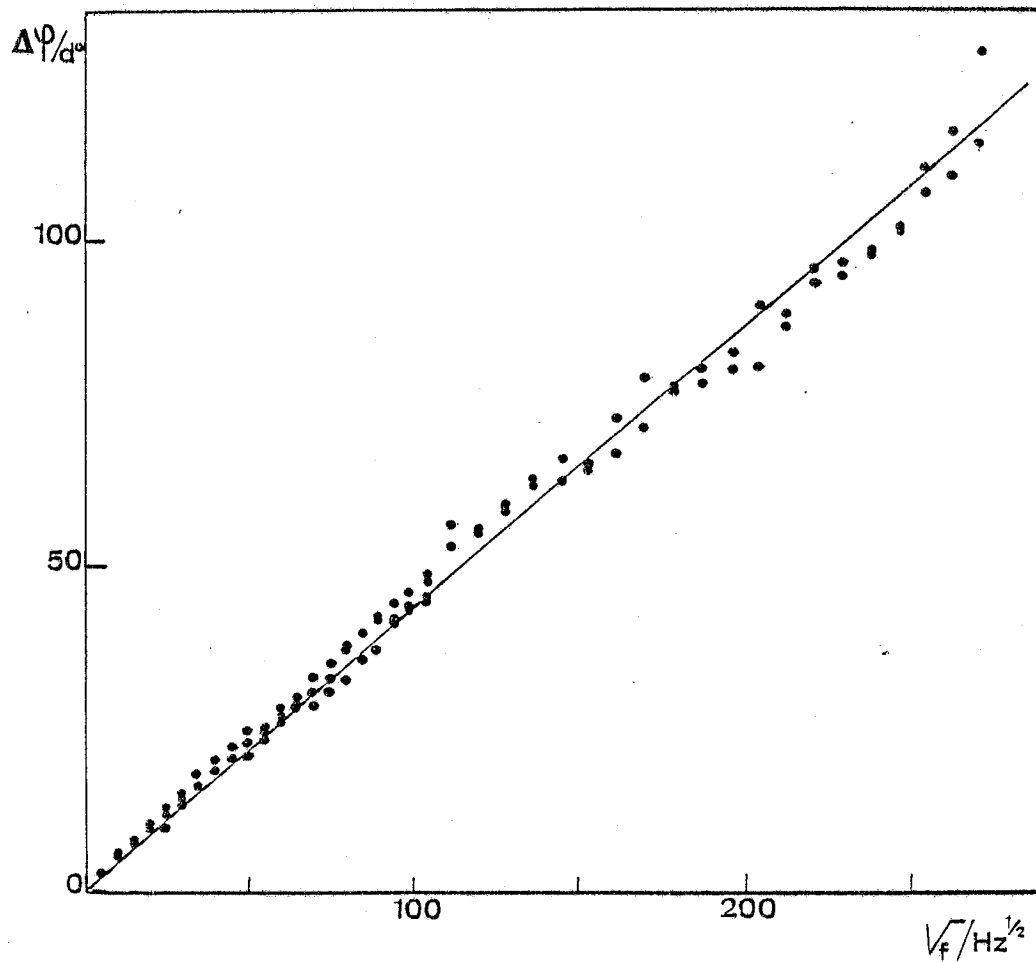


Fig. IV-17 - Déphasage en fonction de $\sqrt{f}$ du signal en excitation arrière par rapport au signal en excitation avant mesuré sur un film de CuInSe_2 de $3,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposé sur verre. La pente de la droite conduit à $f_c = 54,7 \text{ kHz}$ soit $D_s = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

porteurs dans le matériau se produit et contribue à un élargissement en profondeur de la source de chaleur qui, pour un cristal de CuInSe_2 peut être évalué à moins de $1 \mu\text{m}$ /97/. De plus, dans notre expérience, l'énergie des photons incidents est beaucoup plus élevée que le seuil d'absorption et donc le premier processus est dominant. Finalement, on peut supposer que l'épaisseur de la source de chaleur est voisine de la longueur d'absorption - soit environ $0,1 \mu\text{m}$ - et donc faible comparée à la longueur de diffusion thermique et à l'épaisseur de l'échantillon ; ce qui est en accord avec l'hypothèse du modèle théorique.

La Figure IV.17 présente les variations de $\Delta\varphi$ mesurées en fonction de la racine carrée de la fréquence. L'ensemble de ces résultats montre une dépendance approximativement linéaire sur tout le domaine de fréquence; La droite obtenue correspond aux valeurs suivantes des paramètres thermiques : $f_c = 54,7 \text{ kHz}$, $D_s = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \pm 5 \%$ et $b = 1 \pm 0,2$.

La valeur de b signifie que l'effusivité du film est proche de celle du substrat. En supposant que les valeurs de ρ et C du cristal sont valables pour le film - $\rho = 5800 \text{ kg m}^{-3}$ /106/ ; $C = 300 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ /107/ - nous obtenons :

$$e_s = \rho C \sqrt{D_s} = 1424 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1/2} \text{ K}^{-1}$$

qui est en bon accord avec les valeurs rapportées pour les verres /106/. De la même façon on déduit :

$$\hat{k}_s = D_s \rho C = 1,17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Afin de comparer les valeurs des paramètres thermiques du film à celles d'un cristal, nous avons déterminé la diffusivité thermique du monocristal utilisé dans l'étude précédente. Nous avons appliqué la méthode mise au point par Kuo et Coll. /99/

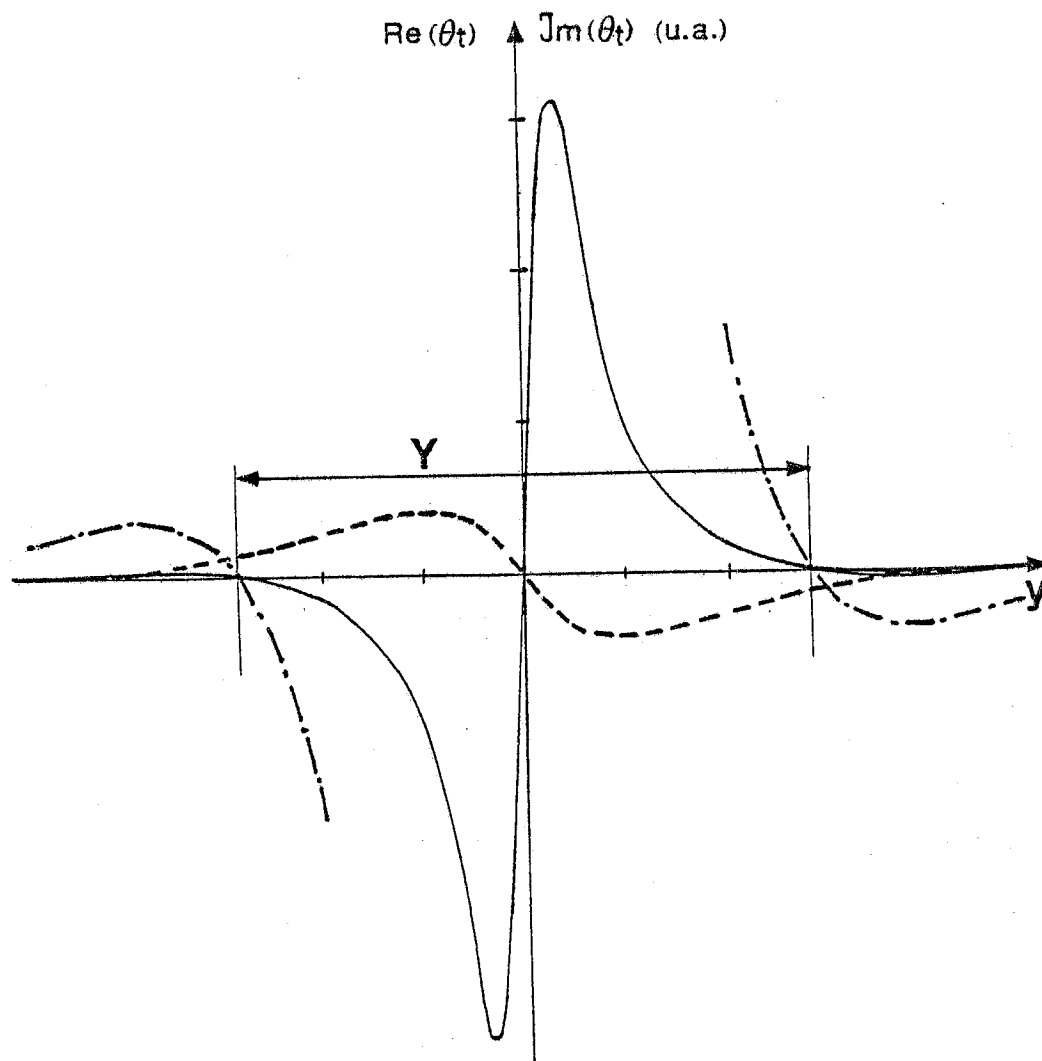


Fig. IV-18 - Parties réelle (R) et imaginaire (I) de la déviation transverse en $x = 0$ calculées en fonction de la distance y du faisceau sonde au point source : (—) R, (---) $R \times 10$, (-.-) I.

qui permet, en particulier, de mesurer la diffusivité d'échantillons thermiquement épais. Elle est issue d'une étude du comportement de la déviation mirage qui apparaît lorsque la surface de l'échantillon est chauffée localement par une source ponctuelle - créée, par exemple, par l'absorption d'un faisceau laser fortement focalisé. Dans de telles conditions, la chaleur ne diffuse plus seulement selon la dimension normale à la surface, mais dans les trois dimensions. Excepté au centre de l'excitation, le gradient de température dans le fluide n'est plus normal à la surface. Par suite, la déviation du faisceau sonde, qui s'obtient en intégrant ce gradient sur la trajectoire du faisceau, possède une composante transverse (parallèle à la surface de l'échantillon). Sur la surface, en $x = 0$, les parties réelle et imaginaire - c'est-à-dire en phase et en quadrature avec l'excitation - de l'amplitude complexe de la déviation transverse varient en fonction de la distance y , mesurée sur la surface, du faisceau sonde au centre de la source comme l'indique la Figure IV.18. Par une analyse numérique, Kuo et Coll. ont montré qu'en portant la distance Y séparant les zéros latéraux de la composante en phase en fonction de $1/\sqrt{f}$, on obtient une droite dont la pente vaut $\sqrt{\pi D_s}$. Ces auteurs ont également décrit une procédure permettant de corriger les mesures effectuées à une distance x de la surface différente de zéro, afin qu'elles présentent la même dépendance.

Nous avons appliqué cette méthode au monocristal de CuInSe_2 en utilisant le dispositif expérimental décrit plus haut, auquel nous avons apporté quelques modifications. Le faisceau du laser argon est focalisé avec une lentille de 10cm de focale, qui donne près de son foyer un diamètre du faisceau d'environ 50 μm .

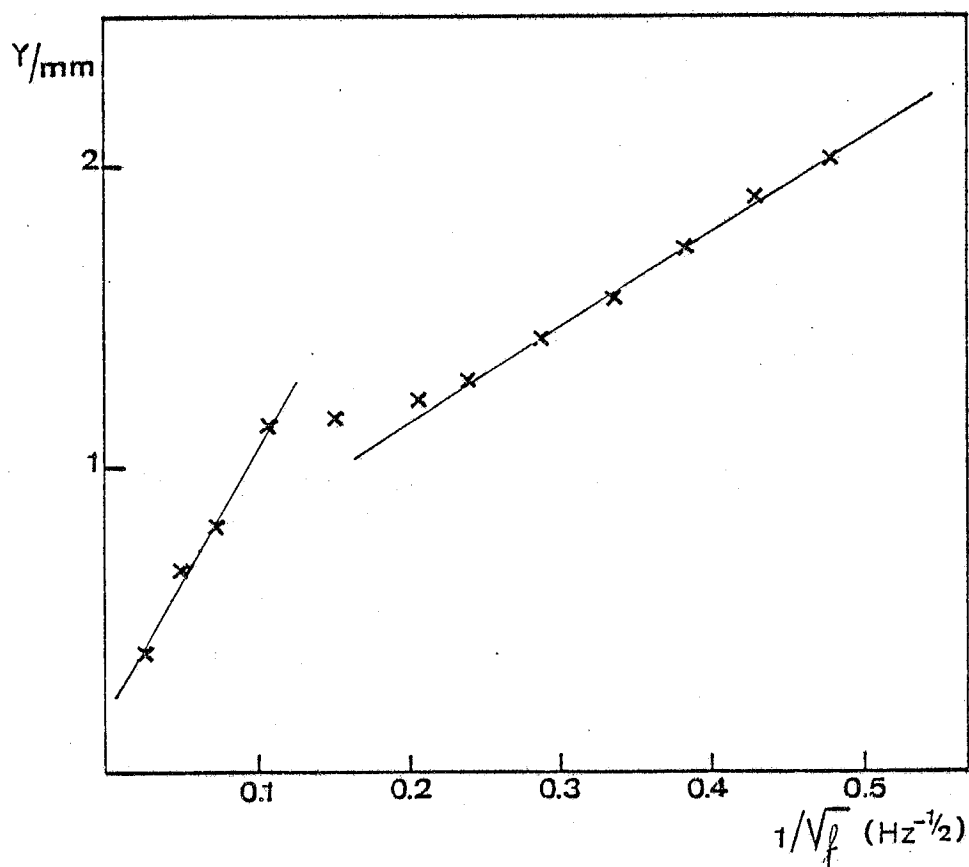


Fig. IV-19 - Distance entre les zéros latéraux de la partie réelle de la déviation transverse en fonction de $1/\sqrt{f}$, mesurée sur le monocristal de CuInSe_2 . Les pentes des droites à basses et hautes fréquences conduisent respectivement à $D_s = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_g = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

L'analyse en fonction de la coordonnée y , parallèle à la surface, est obtenue en déplaçant la lentille elle-même au moyen d'un déplacement motorisé pas à pas. Notons que la distance lentille-échantillon doit être finement ajustée afin que son déplacement corresponde effectivement à celui du spot sur la surface de l'échantillon. Ce contrôle préalable est effectué en mesurant le déplacement du spot à l'aide d'un détecteur de position placé dans le plan où sera située la surface.

Sur la Figure IV.19 nous avons porté les valeurs mesurées pour la distance Y en fonction de $1/\sqrt{f}$. On observe que la répartition des points expérimentaux peut être ajustée par deux droites de pentes distinctes selon la gamme de fréquence. Un tel comportement a été prévu théoriquement par Kuo et Coll. /99/ ; il apparaît lorsque la diffusivité de l'échantillon est inférieure à celle du fluide sondé. Les pentes à basses et hautes fréquences valent respectivement $\sqrt{nD_s}$ et $\sqrt{nD_g}$. Nous déduisons ainsi pour la diffusivité de l'échantillon $D_s = 3,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \pm 3\%$. Aux fréquences élevées, la pente correspond à $D_g = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ qui est, en effet, proche de la diffusivité de l'air. En prenant pour CuInSe_2 les valeurs de ρ et C indiquées plus haut, on obtient la conductivité thermique $\hat{k}_s = 5,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est en assez bon accord avec celles rapportées antérieurement : $3,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ /108/ et $8,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ /109/.

Il apparaît que le film de CuInSe_2 présente une diffusivité thermique environ cinq fois plus faible que celle du monocristal. Cette différence est probablement liée à la structure polycristalline du film et à la présence des joints de grains -

pour des films obtenus dans des conditions similaires, la taille moyenne des grains a été estimé à $1\mu\text{m}$ /78/.

3.4. CONCLUSION

Nous avons démontré que la détection mirage peut être appliquée à la détermination des propriétés thermiques d'échantillons de fréquence caractéristique élevée, tels que des films minces déposés sur un substrat. Cette caractérisation nécessite de réaliser des mesures sur un large domaine de fréquence. Cependant, les effets liés à la taille du faisceau sonde, qui deviennent importants aux hautes fréquences, lorsque celle-ci se trouve en concurrence avec la longueur de diffusion thermique du fluide sondé, font obstacle à une exploitation quantitative des résultats obtenus dans une configuration expérimentale donnée. L'emploi d'une méthode différentielle nous a permis d'éluder ce problème. Elle consiste à procéder à deux mesures de phase dans des configurations distinctes, telles que leur différence soit indépendante de ces effets. Nous avons pu ainsi déterminer les caractéristiques thermiques - diffusivité, rapport des effusivités film/substrat - d'un film semiconducteur de quelques microns d'épaisseur.

Nous avons indiqué que le dispositif expérimental utilisé permet de réaliser des mesures jusqu'à environ 100 kHz. Une étude de film de fréquence caractéristique supérieure est toutefois possible bien que l'analyse en soit plus délicate et conduise à une précision moindre. Celle-ci consiste à ajuster les valeurs de b et D_s permettant de rendre compte par l'expression (IV₁₉) des variations expérimentales de $\Delta\varphi$ sur la gamme de fréquence accessible.

Enfin, remarquons que la connaissance des propriétés thermiques d'un film rend possible l'exploitation quantitative des mesures de spectroscopie photothermiques réalisées à fréquences suffisamment élevées pour que le film ne puisse plus être considéré comme thermiquement fin. Nous allons maintenant envisager l'intérêt et la faisabilité de telles expériences.

4 - SPECTROSCOPIE PHOTOTHERMIQUE A HAUTE FREQUENCE DE FILMS MINCES SEMICONDUCTEURS DEPOSES SUR SUBSTRATS NON ABSORBANTS

4.1. INTRODUCTION

Dans le but d'obtenir un rapport signal sur bruit optimum, les expériences de spectroscopie photothermiques sont le plus souvent réalisées dans un liquide et à basse fréquence de modulation, inférieure ou de l'ordre de 100 Hz. Dans le cas de films minces semiconducteurs, cette condition présente en outre l'avantage de simplifier l'exploitation des résultats. L'épaisseur thermique du film est en effet négligeable ($\mu_s \gg l_s$) et, comme nous l'avons montré au paragraphe IV-2, le signal est simplement proportionnel à la puissance absorbée. En particulier, la détermination du coefficient d'absorption du film ne fait pas intervenir ses propriétés thermiques. Toutefois, puisque la saturation du signal correspond alors à la "saturation optique", celle-ci impose la limite supérieure des valeurs accessibles du coefficient d'absorption. De plus, la phase du signal photothermique est une constante vis-à-vis des propriétés optiques et n'est donc porteuse d'aucune information.

Dans ce paragraphe, notre but est de dégager les possibilités nouvelles qu'offrent des expériences de spectroscopie à

fréquence élevée dans la caractérisation optique des matériaux en couches minces. Pour cela, nous analyserons le comportement de l'amplitude et de la phase du signal lorsque le milieu absorbant n'est plus thermiquement fin. D'une part, nous montrerons que, par rapport aux mesures à basse fréquence, une désaturation partielle du signal apparaît : si le système est défini thermiquement, des valeurs plus élevées du coefficient d'absorption peuvent alors être atteintes. D'autre part, la phase est ici fonction des propriétés optiques, et devient un paramètre significatif. De son évolution, il est possible de déduire des conclusions relatives à la distribution spatiale des régions absorbantes dans l'épaisseur de l'échantillon. Enfin, nous démontrerons la faisabilité de telles expériences en présentant les résultats obtenus sur le film de CuInSe_2 déposés sur verre, dont les propriétés thermiques ont été déterminées lors de l'étude précédente.

4.2. RAPPELS RELATIFS A LA SPECTROSCOPIE PHOTOTHERMIQUE A BASSE FREQUENCE

Pour un film mince, l'expression de la température de surface est donnée par (IV₇). Remarquons qu'elle décroît avec la fréquence comme $1/\sqrt{f}$. En introduisant (IV₇) dans l'expression générale de la déviation (IV₁₄) on obtient pour celle-ci :

$$\Theta(x) = \frac{Q_1}{(b+g)} [(1-R)(1-\exp(-\alpha l_s))] \left\{ \exp(-\sigma_g x) \mathcal{G}\left(\frac{w}{\mu_g}, x\right) \right\} \quad (\text{IV}_{22})$$

où Q_1 est défini par (IV₁₇). Θ n'est fonction de la longueur d'onde excitatrice que par le seul terme entre crochets qui représente la fraction de puissance incidente absorbée par le

film. Donc les variations spectrales de ce terme sont données, à un facteur constant près, par celle du signal de déviation. Une simple calibration permet alors une détermination quantitative, soit, si la saturation optique est atteinte sur le spectre, en normalisant le signal à sa valeur de saturation ; soit en ajustant, sur une partie de la gamme spectrale, le signal aux valeurs de la fraction de puissance absorbées déterminées par des mesures photoélectriques de réflexion-transmission.

D'après (IV₂₂) la déviation Θ ne dépend de la fréquence de modulation que par le dernier facteur entre accolades, traduisant la diffusion de la chaleur dans le fluide sondé ; le module de ce facteur, analysé § I.4, décroît avec la fréquence comme l'indique la Figure I-8 (pour $x=W$). Opérer à basse fréquence - supérieure toutefois à quelques Hz où les bruits propres à la détection sont importants - assure donc la meilleure sensibilité. L'étendue de la gamme de fréquence appropriée est particulièrement restreinte du fait que ces expériences utilisent un liquide comme milieu sondé. Nous avons montré (§ I.4.4) que ce dernier permet d'obtenir, en effet, une importante exaltation du signal par rapport à une détection dans l'air. Cependant, puisque la diffusivité d'un liquide est d'environ deux ordres de grandeur inférieure à celle d'un gaz, le rapport x/μ_g - proportionnel à $\sqrt{(f/D_g)}$ - varie plus vite avec la fréquence dans un liquide. La décroissance du signal avec la fréquence est, par conséquent, plus brutale. Ce point est illustré par le tableau du § I-4-3 qui rapporte les valeurs calculées, pour des fréquences croissantes, du gain de sensibilité assuré par l'utilisation d'un liquide. Ajoutons que sur le plan pratique, cette même raison fait que le réglage

faisceau sonde-échantillon dans un liquide, devient très vite délicat lorsque la fréquence augmente.

4.3. SPECTROSCOPIE PHOTOTHERMIQUE A HAUTE FREQUENCE

Nous nous trouvons ici dans le cas où l'épaisseur du film devient de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion thermique, en sorte que l'expression de la température de surface ne peut être simplifiée. Dès lors, son module et sa phase sont sensibles à la répartition spatiale, dans l'épaisseur du film, des sources de chaleur. Celle-ci dépend de la valeur du coefficient d'absorption et de la façon dont le film est éclairé (par sa surface avant ou sa surface arrière). Nous envisageons donc les deux configurations expérimentales définies précédemment (Fig. IV-14), relatives à une excitation avant et à une excitation arrière de l'échantillon, la détection étant maintenue à l'avant. A partir des expressions générales (I₄₆) et (I₄₇) on obtient pour les températures de surface correspondant à ces deux types d'excitation:

- excitation avant :

$$\tau_F = \frac{\eta(1-R_{sg}) \Phi_0}{2\hat{k}_s \sigma_s} \left[\frac{\alpha \sigma_s}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{(\hat{r}-1)(b+1)d^+ - (\hat{r}-1)(b-1)d^- + 2(b-\hat{r})\exp(-\alpha l_s)}{(g+1)(b+1)d^+ - (g-1)(b-1)d^-} \right] \quad (IV_{23})$$

- excitation arrière :

$$\tau_R = \frac{\eta(1-R_{sb}) \Phi_0}{2\hat{k}_s \sigma_s} \left[\frac{\alpha \sigma_s}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{2(\hat{r}+b) - [(\hat{r}+1)(b+1)d^+ + (1-\hat{r})(b-1)d^-] \exp(-\alpha l_s)}{(g+1)(b+1)d^+ - (g-1)(b-1)d^-} \right] \quad (IV_{24})$$

Les déviations sont ensuite obtenues en remplaçant dans (IV₁₄) τ_s par chacune de ces expressions. Elles se mettent sous la forme :

$$\Theta = Q_1 (1 - R) [\] \left\{ \exp(-\sigma_g x) C(w/\mu_g, x) \right\} \quad (IV_{25})$$

où Q_1 est défini par (IV₁₇). [] désigne le terme entre crochets des expressions des températures de surface (IV₂₃), (IV₂₄).

Remarquons qu'à distance non nulle de la surface, le terme de diffusion dans le fluide indépendant de α et b , affecte seulement la dépendance en fréquence du signal, par une atténuation du module et en introduisant un retard de phase, tels que l'illustre la Figure I-8. D'après ce que nous avons indiqué plus haut, la réalisation expérimentale des mesures à hautes fréquences impose que la détection ait lieu dans un milieu de diffusivité élevé, donc dans l'air. Dans ce cas, le terme de diffusion décroît lentement - par exemple pour $x=w=50\mu\text{m}$ (Figure I-8), sa valeur, proche de 1 à basses fréquences, est encore d'environ 0,35 à 3kHz ($w/\mu_g \approx 1$).

Afin d'examiner le comportement relatif du signal de déviation en fonction de la fréquence, du coefficient d'absorption (par α_s) et de la nature du substrat (par $b=e_b/e_s$), nous nous limiterons donc à l'étude des seuls termes entre crochets de (IV₂₃) et (IV₂₄), correspondant à la déviation en $x=0$ (sur la surface avant). Notons par ailleurs que pour un solide au contact de l'air, le rapport des effusivités $g=e_g/e_s$ est de l'ordre de 10^{-3} (Annexe A) et peut être le plus souvent négligé.

Dans la limite de la saturation photothermique ($\alpha_s \gg 1$) les déviations sont simplement données par les expressions (IV₁₅), (IV₁₆) de Θ_F et Θ_R établies dans l'hypothèse d'une source de chaleur localisée à la surface avant et arrière de

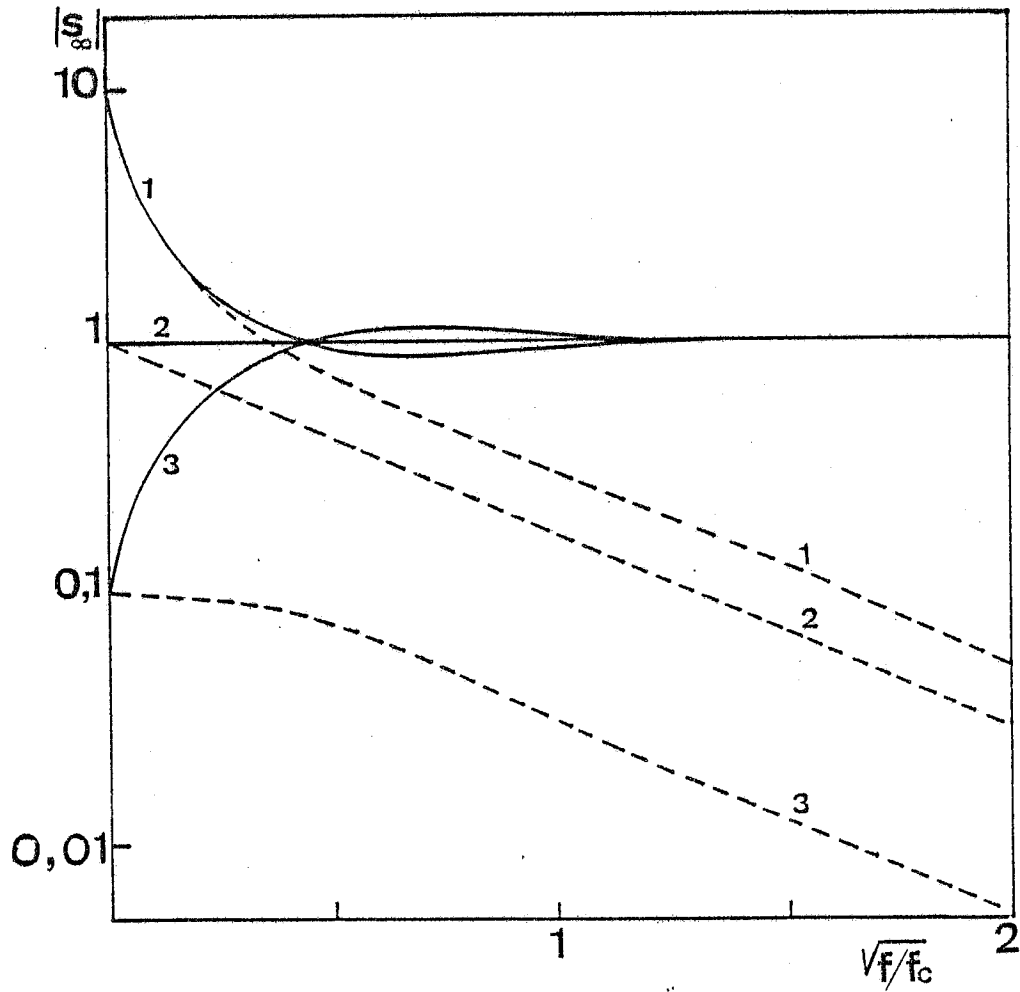


Fig. IV-20 - Module du signal de saturation photothermique, en $x = 0$, en fonction de $\sqrt{f/f_c} = l_s / (\mu_s \sqrt{\pi})$ dans les deux modes d'excitation : (—) avant, (----) arrière, et pour trois valeurs de b : 1) 0,1 ; 2) 1 ; 3) 10.

l'échantillon. La Figure IV-20 montre l'évolution du module des signaux de saturation avant et arrière (en $x=0$) en fonction de $\sqrt{f/f_0}$, pour diverses valeurs de b . Puisque cette grandeur caractérise les pertes par conduction vers le substrat, on constate que pour $f < f_0$ l'amplitude est d'autant plus faible que b élevé, alors qu'au-delà de f_0 ($\mu_s < l_s$) elle devient insensible à la présence du substrat.

La Figure IV.21 F présente les variations en fonction de αl_s du module du signal relatif à une excitation avant calculées pour des valeurs croissantes de l_s/μ_s ($= \sqrt{\pi} \sqrt{f/f_0}$) et pour $b=1$. Elles sont rapportées à la valeur de saturation, qui dans ce cas est indépendante de la fréquence (Figure IV.20). La courbe pointillée rappelle la limite d'un film thermiquement fin. Lorsque la fréquence augmente, les courbes successives présentent une croissance plus lente avec αl_s et un domaine linéaire plus étendu. Par suite, leur saturation intervient à des valeurs de αl_s de plus en plus élevées. En effet, même lorsque la totalité de l'énergie est déposée dans le milieu, le signal demeure sensible à la répartition spatiale des sources de chaleur, et donc au coefficient d'absorption. La contribution à la température de surface de chaque tranche élémentaire d'épaisseur dx du milieu est atténuée et déphasée de façon spécifique. Finalement, il apparaît qu'aux valeurs élevées de αl_s (supérieures à 3 par exemple) la sensibilité du signal aux variations du coefficient d'absorption - donnée par la pente des courbes - croît avec l_s/μ_s et donc avec la fréquence. Les courbes en trait plein de la Figure IV.22 montrent également qu'à fréquence donnée, elle augmente avec b . Notons cependant que lorsque l_s/μ_s excède quelques unités, le comportement du

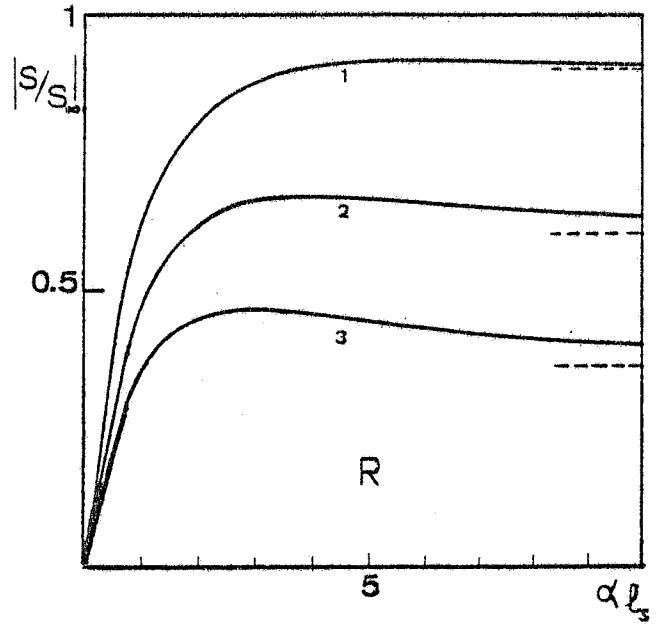
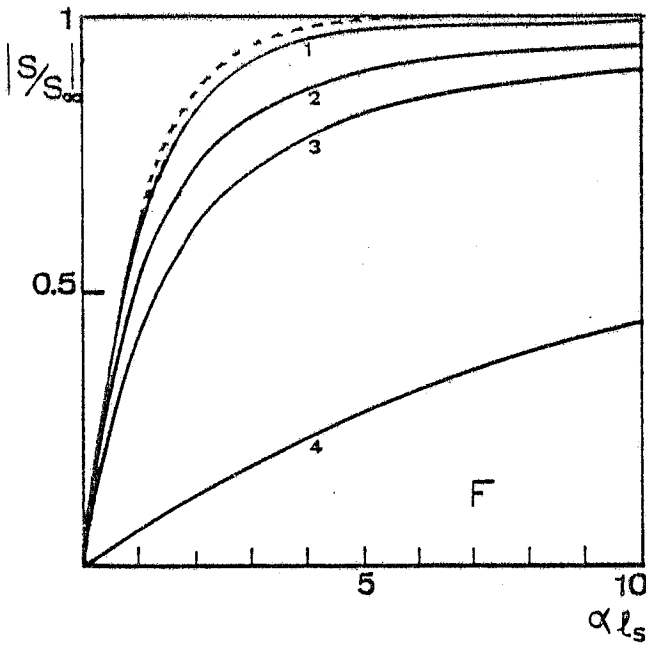


Fig. IV-21 - Module du signal photothermique, en $x = 0$, en fonction de αl_s pour $b = 1$ et quatre valeurs de l_s/μ_s : 1) 0,1 ; 2) 0,5 ; 3) 1 ; 4) 10. F : excitation avant. La courbe pointillée rappelle le cas $l_s \ll \mu_s$; R : excitation arrière : les segments pointillés indiquent les valeurs de saturation.

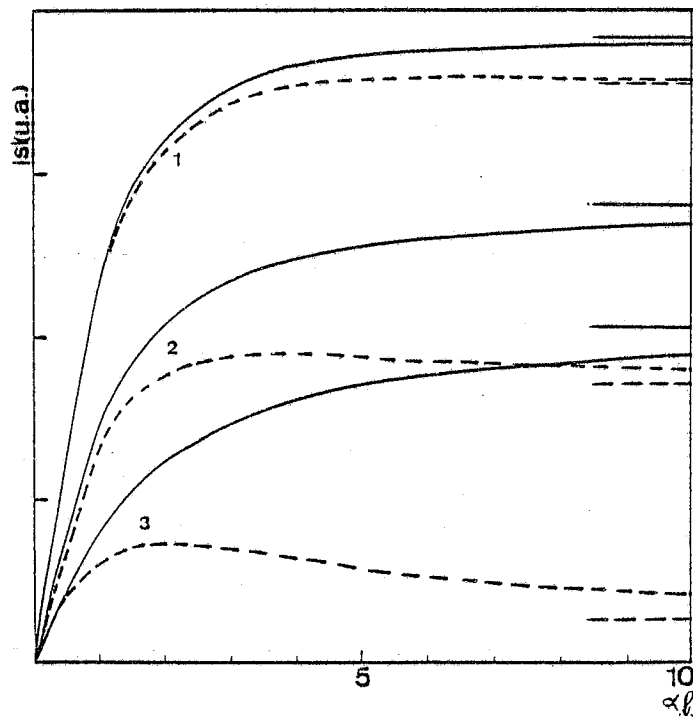


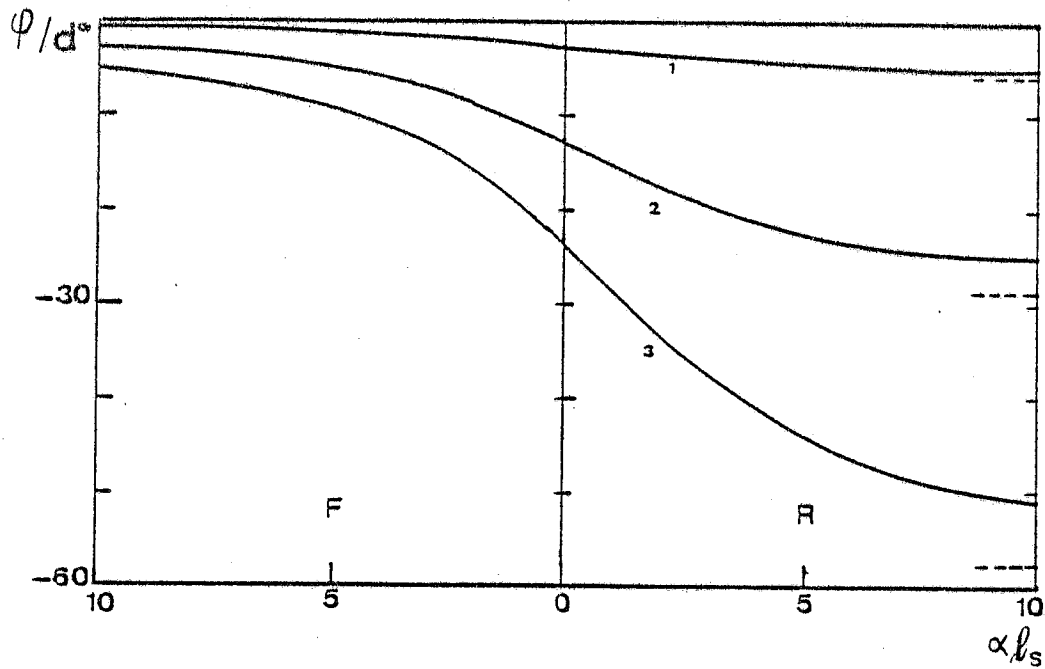
Fig. IV-22 - Module du signal photothermique, en $x = 0$, en fonction de αl_s pour $l_s/\mu_s = 0,5$ et trois valeurs de b : 1) 0,1 ; 2) 1 ; 3) 10. (—) excitation avant, (---) excitation arrière ; les segments en trait plein et pointillé indiquent les valeurs de saturation respectives.

signal avec αl_s devient indépendant du substrat ; il tend vers celui obtenu pour un milieu thermiquement épais traité au § IV.2 et illustré Figure IV-5. La variable pertinente est alors $\alpha \mu_s$ plutôt que αl_s .

Pour une excitation arrière, les variations du module en fonction de αl_s sont représentées Figure IV.21 R et Figure IV.22. Aux valeurs élevées de αl_s , on observe une décroissance de l'amplitude qui s'explique par le fait suivant : lorsque le coefficient d'absorption augmente, la source de chaleur s'éloigne de la surface avant, alors que l'énergie déposée demeure constante. Ce phénomène est d'autant plus accentué que les pertes vers le substrat sont importantes (Figure IV.22).

Les variations de la phase du signal relatives aux diverses situations envisagées dans les figures précédentes sont rapportées Figure IV.23 pour les deux types d'excitation. On constate en particulier que lorsque b augmente la variation totale de phase en excitation avant décroît tandis que l'évolution inverse se produit en excitation arrière. Afin de montrer plus précisément l'influence du substrat et de la fréquence sur l'amplitude de ces variations, nous avons déterminé l'écart de phase $\Delta \psi$ entre le signal obtenu lorsque le matériau est quasi transparent (α voisin de zéro) et le signal de saturation (matériau opaque). C'est-à-dire entre une répartition uniforme de sources de chaleur dans le milieu et une source unique située à la surface. Les variations de $\Delta \psi$ en fonction de $\sqrt{f/f_0}$ sont portées sur la Figure IV.24 pour chacun des modes d'excitation. Notons que la différence des courbes de ces deux figures redonne celles de la Figure IV.16 : en effet la grandeur obtenue est alors le retard de phase entre les signaux

(a)



(b)

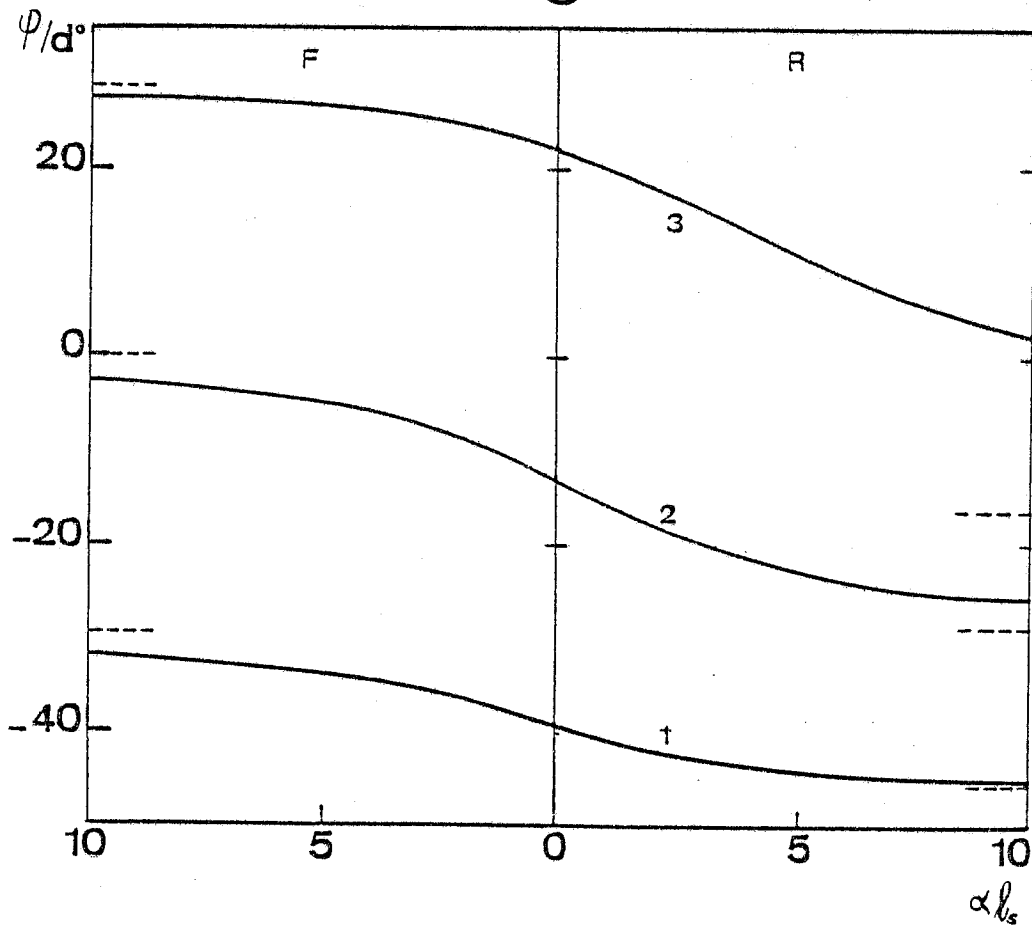


Fig. IV-23 - Phase du signal photothermique, en $x = 0$, en fonction de αl_s dans les deux modes d'excitation : F : avant, R : arrière.

a) $b = 1$ et $l_s/\mu_s =$ 1) 0,1 ; 2) 0,5 ; 3) 1.
 b) $l_s/\mu_s = 0,5$ et $b =$ 1) 0,1 ; 2) 1 ; 3) 10.

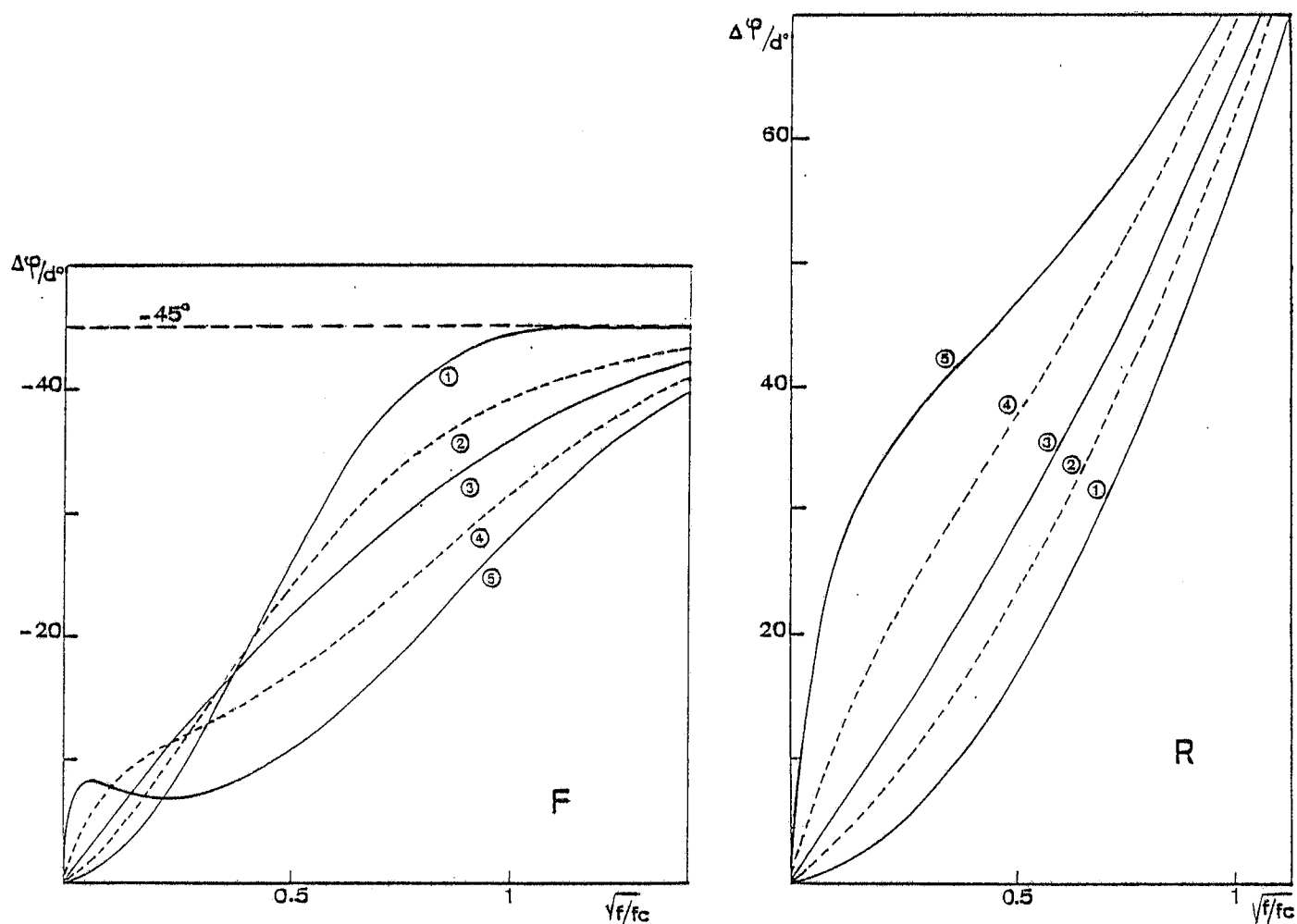


Fig. IV-24 - Déphasage entre les signaux photothermiques relatifs à un échantillon très peu absorbant et un échantillon opaque pour diverses valeurs de b : 1) 0,1 ; 2) 0,5 ; 3) 1 ; 4) 2, 5 ; 5) 10. F : excitation avant ; R : excitation arrière.

induits par une source située à la surface arrière et une source située à la surface avant du milieu. Sur la Figure IV.24 F nous observons qu'en excitation avant, au-delà de f_c les courbes sont déjà très voisines de leur asymptote $\Delta\varphi = -45^\circ$ qui correspond à l'écart présenté par un échantillon thermiquement épais. L'évolution de $\Delta\varphi$ pour les deux modes d'excitation montrent que les meilleures conditions d'exploitation des mesures sont obtenues pour des fréquences supérieures à $1,5 f_c$ puisque l'écart de phase est alors important et indépendant de la nature du substrat. Cependant, soulignons que la décroissance du signal avec la fréquence ne permet pas, en général, d'opérer au-delà de quelques kilohertz et impose donc un compromis afin de conserver un rapport signal sur bruit convenable. En effet, pour $D_s = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $l_s = 3,3 \text{ } \mu\text{m}$ par exemple f_c vaut environ 100 kHz. La Figure IV.24 R montre néanmoins qu'avec une excitation arrière, on peut obtenir pour des valeurs de b supérieures à 1, un écart de phase important à des fréquences très inférieures à la fréquence caractéristique. Presque à lui seul cet écart est à l'origine du déphasage avant-arrière. Cette intéressante propriété a été utilisée par Yacoubi /110/ pour distinguer, par la mesure des variations spectrales de la phase en excitation avant et à basse fréquence, l'absorption d'un film de $9 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur déposé sur un substrat lui-même absorbant.

Remarque

Les relations (IV_{23}) et (IV_{24}) des températures de surface ont été établies dans l'hypothèse d'une réflectivité négligeable de l'interface film-substrat, c'est-à-dire en faisant abstraction des réflexions multiples dans le film. Comme nous le

discutons en Annexe D, celles-ci n'affectent l'amplitude du signal à basses fréquences qu'en modifiant la puissance absorbée dans le film. Lorsque le milieu n'est plus thermiquement fin, l'analyse de leur influence est plus délicate. Indiquons seulement qu'il faut alors tenir compte des modifications qu'elles apportent à la répartition spatiale de la densité de puissance thermique $h(x)$ (relation (I₉)) qui constitue le terme source de l'équation de diffusion de la chaleur. La résolution de cette équation doit ensuite être reprise, suivant la procédure du § I-3 par la recherche de la solution particulière et l'application des conditions aux limites, en vue d'exprimer la température de surface /111/. Nous donnons en Annexe D l'expression de $h(x)$ et la forme de la solution particulière.

Dans l'exemple expérimental rapporté ci-dessous, la réflectivité film-substrat vaut environ 0,1 ($n_s \approx 3$, $n_b \approx 1,5$) et donc les effets induits par réflexions multiples sont faibles. Aussi les négligerons-nous dans l'analyse des résultats.

4.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX - MISE EN EVIDENCE D'UNE ABSORPTION DE SURFACE.

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie par effet mirage, à haute fréquence et dans l'air, sur le film de CuInSe₂ déposé sur verre que nous avons caractérisé thermiquement (paragraphe IV.3). Puisque, dans de telles conditions, le signal photothermique est très atténué, un soin attentif doit être apporté, dans le choix du dispositif expérimental, à l'optimisation des deux termes du rapport signal sur bruit. Dans ce but, nous avons utilisé, comme au § IV-2, le spectromètre à transformée de Fourier opérant dans le visible et le proche

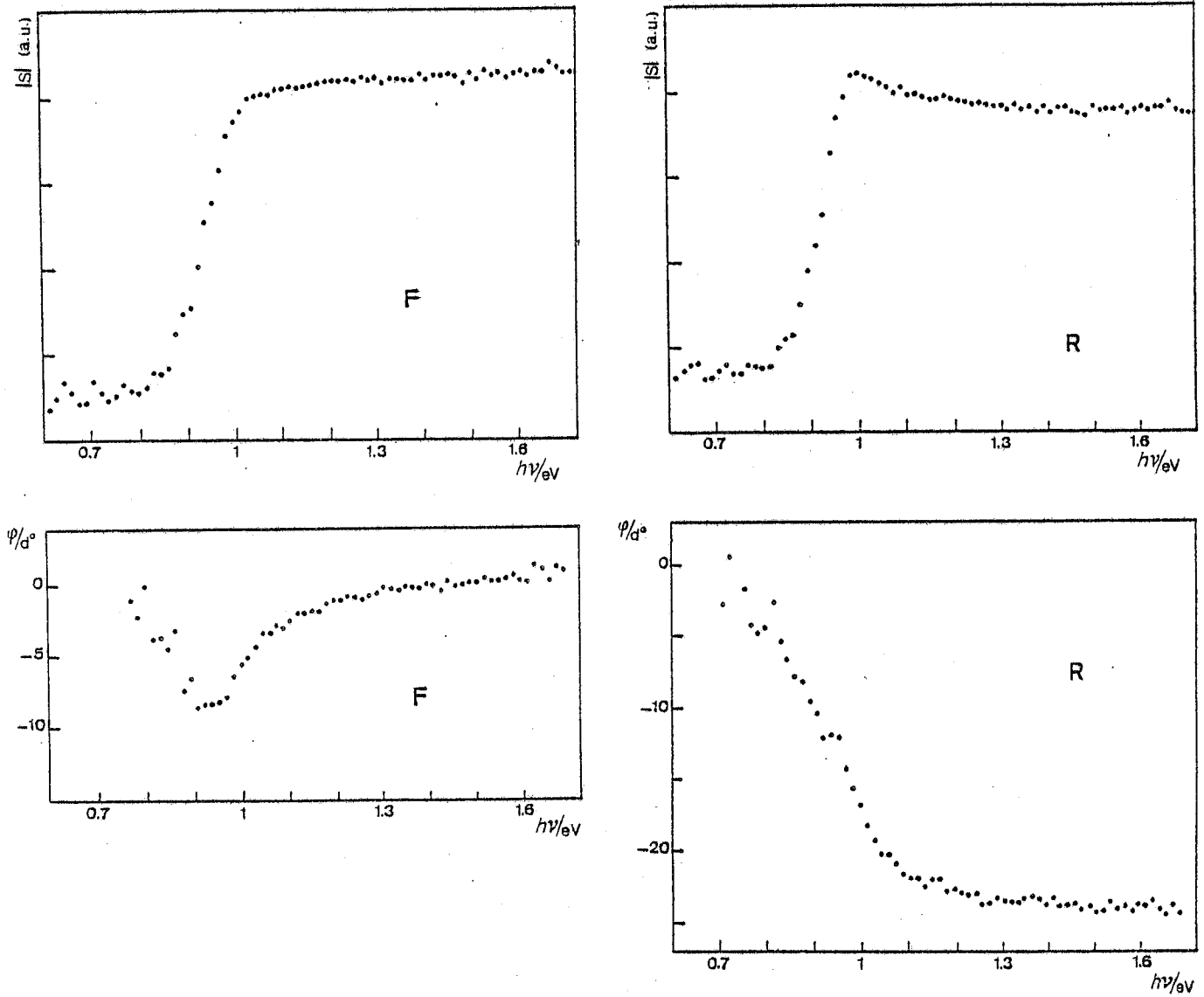


Fig. IV-25 - Spectres du module et de la phase du signal photothermique obtenus à 3 kHz pour le film de CuInSe_2 de $3,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposé sur verre. F : excitation avant, R : excitation arrière.

infrarouge /82/, qui consitue une source spectrale très lumineuse, associé à une cellule compacte (Figure I.10) dont la sensibilité est limitée par le seul bruit de photons. A la fréquence des mesures, 3kHz, le bruit est équivalent à une absorption d'environ 10^{-2} de la puissance incidente. Indiquons qu'avec une détection à basse fréquence, dans CCl_4 , le dispositif permet d'atteindre des absorptions voisines de 10^{-5} . Pour passer de l'excitation avant à l'excitation arrière, la cellule est simplement tournée de π ; de cette façon le réglage faisceau sonde-échantillon est maintenu.

La Figure IV.25 montre les spectres du module et de la phase des signaux obtenus dans les deux types d'excitation. Un simple examen du spectre de la phase du signal en excitation avant suffit à indiquer que l'absorption vers 0,8 eV est localisée au voisinage de la surface du film. En effet, dans cette gamme d'énergies, inférieures au seuil d'absorption, la phase revient à la valeur présentée par le signal de saturation, au-dessus du seuil lorsque le film est très absorbant. Aux énergies inférieures à 0,8 eV, le flux par élément spectral n'est plus suffisant pour que la phase puisse être déterminée avec précision. Nous avons donc effectué une mesure en illuminant l'échantillon par la totalité du flux disponible en-dessous de 0,8 eV ; cette région spectrale est sélectionnée à l'aide d'un filtre de germanium. La phase du signal obtenu est à nouveau identique à celle de la saturation.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons procédé à une analyse quantitative en nous plaçant dans le cadre du modèle développé au paragraphe précédent, qui considère uniquement le cas d'une absorption de volume et néglige l'effet des réflexions

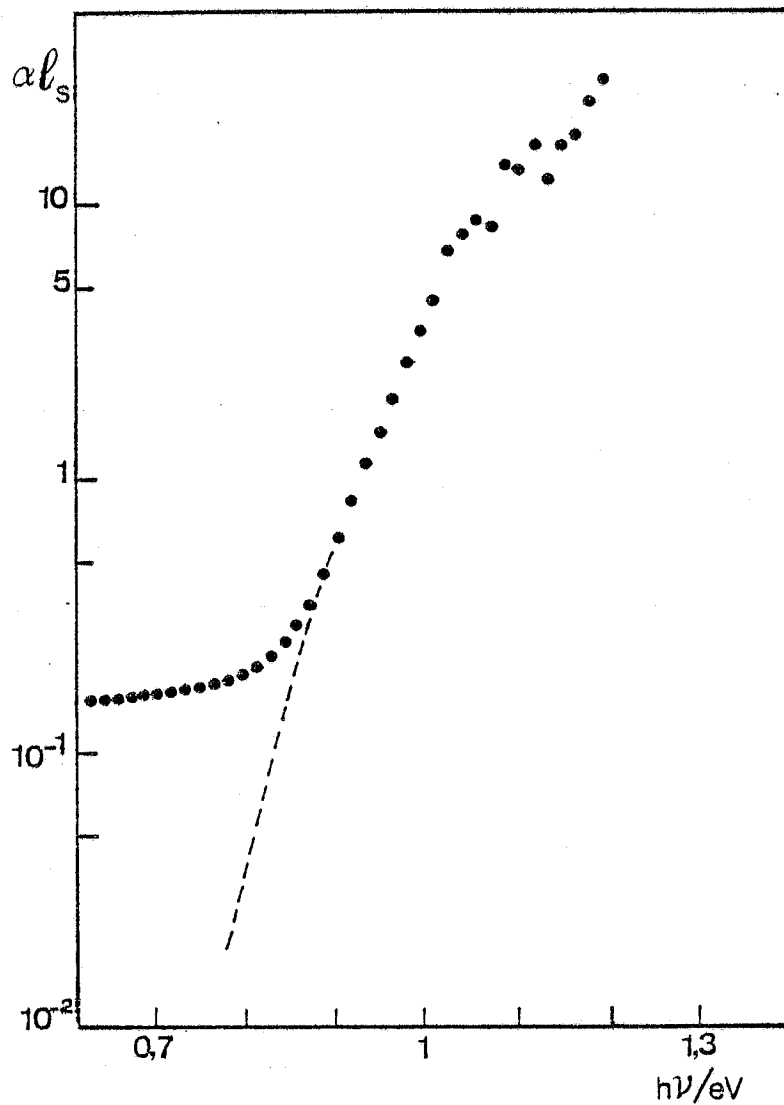


Fig. IV-26 - (•••) Spectre de αl_s calculé à partir du module du signal photothermique mesuré en excitation avant pour le film de CuInSe_2 déposé sur verre. Les paramètres utilisés dans le calcul sont les suivants : $b = 1$, $g = 0,004$, $\mu_s = 8,4 \mu\text{m}$, $l_s = 3,5 \mu\text{m}$. (---) Absorption de volume $\alpha v l_s$ déduite de l'analyse du signal

multiples. Remarquons, à ce propos, que les spectres du module (Figure IV.25) ne présentent que de très faibles oscillations, dues aux interférences dans le film, dont nous avons simplement pris la moyenne. Nous avons commencé par déduire du spectre du module en excitation avant, ainsi moyenné, les valeurs de αl_s à partir de l'expression (IV₂₃) dans laquelle sont introduits les paramètres thermiques du film déterminés plus haut : $b=1$, $g=0,004$, $\mu_s=8,4\mu\text{m}$ ($\sqrt{f/f_c} = 0,23$) et son épaisseur $l_s=3,5\mu\text{m}$.

Notons que l'évolution des signaux avant et arrière en fonction de αl_s , calculée à partir de ces paramètres, est très voisine des courbes 2 des Figures IV.21 et IV.23 obtenues pour $b = 1$ et $l_s/\mu_s = 0,5$. La procédure du calcul de αl_s est la suivante : le module de l'expression (IV₂₃) est calculée pour une série de valeurs de αl_s , le module du signal est calibré en ajustant sa valeur de saturation à la valeur théorique, puis, pour chaque point expérimental, il est comparé aux valeurs calculées. La valeur correspondante de αl_s est ensuite obtenue par interpolation linéaire. Finalement, la Figure IV.26 présente le spectre de αl_s obtenu ainsi. On constate que les résultats présentent une précision convenable jusqu'à $\alpha l_s \approx 4$. A ce propos, nous pouvons faire la remarque suivante : nous avons noté, au paragraphe précédent, que pour les valeurs élevées de αl_s , la sensibilité du signal aux variations de α croît avec la fréquence. Dans le cas présent, par exemple, le module du signal atteint 95 % de sa valeur de saturation pour $\alpha l_s = 7$, alors qu'à basse fréquence, lorsque le film est thermiquement fin, cette situation est déjà réalisée pour $\alpha l_s = 3$. Cependant le gain de sensibilité obtenu en opérant à haute fréquence est, en réalité, atténué : en partie par le terme de diffusion dans le fluide,

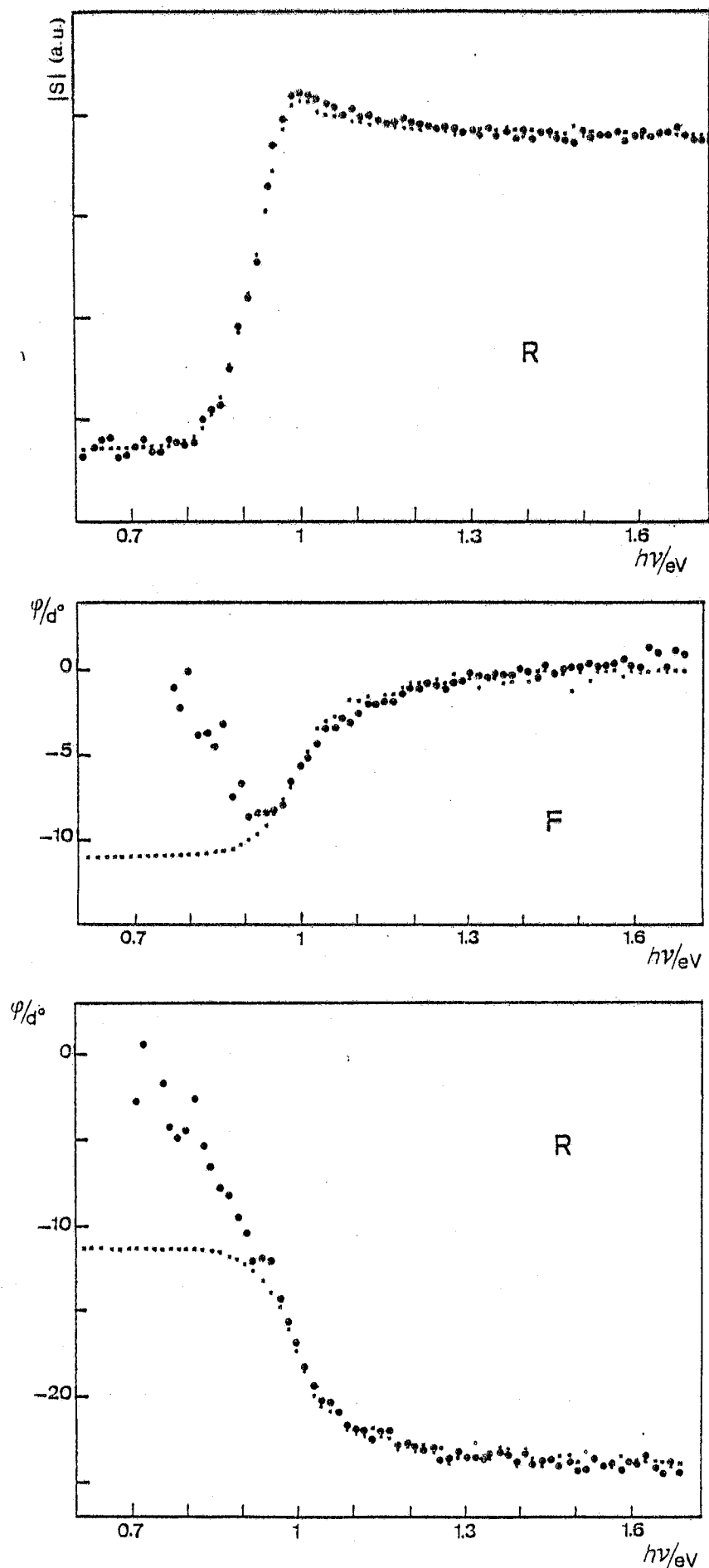


Fig. IV-27 - Spectres du module et de la phase du signal photothermique pour le film de CuInSe₂ déposé sur verre :

••• : résultats des mesures à 3 kHz.
 ... : résultats du calcul à partir des valeurs de α_1 de la Fig. IV-26. Les autres paramètres utilisés sont les suivants : $b = 1$, $g = 0,004$, $\mu_s = 8,4 \mu\text{m}$, $l_s = 3,5 \mu\text{m}$.

mais surtout par le fait qu'à basse fréquence le signal peut être fortement augmenté par l'utilisation d'un liquide. Aussi, en dépit de la désaturation effective du signal, l'accès à des valeurs du coefficient d'absorption plus élevé que ne le permettent les mesures à basse fréquence, demeure limité.

Nous avons ensuite repris ces valeurs de α_1 afin de calculer, par les expressions (IV₂₃) et (IV₂₄) la phase du signal pour l'excitation avant et le signal (module et phase) relatif à l'excitation arrière. Les spectres correspondants, ainsi que les spectres expérimentaux, sont portés sur la Figure IV.27. Ils rendent bien compte des variations expérimentales de l'amplitude en excitation arrière sur toute la gamme spectrale et des phases au-dessus de 0,9eV. Cependant, on constate qu'aux énergies plus faibles, les phases mesurées s'écartent brutalement des valeurs prévues théoriquement, pour atteindre, vers 0,8 eV, la phase du signal de saturation relatif à l'excitation avant. Ces observations confirment donc que l'absorption dans cette région du spectre n'a plus lieu dans le volume du matériau, mais se trouve localisée au voisinage de sa surface avant. Par extension, on peut supposer que dans la région transitoire : 0,8-0,9 eV, le signal résulte de la somme de deux contributions : l'une due à l'absorption de volume, l'autre produite par une absorption située près de la surface avant. Dans ce cas, le signal s'exprime sous la forme suivante :

$$S = |S| \exp(-j\varphi) = |S_s| \exp(-j\varphi_s) + |S_v| \exp(-j\varphi_v) \quad (\text{IV}_{26})$$

$|S|$ et φ désignent le module, rapporté à la valeur de saturation, et la phase, et les indices s et v distinguent les signaux de surface et de volume respectivement. φ_s correspond ici à l'origine des phases ($\varphi_s=0$). Par ailleurs, les variations de

phases calculées sur la Figure IV.27 indiquent que lorsque αl_s est inférieur à 0,1 la phase du signal de volume est voisine de sa valeur limite $\varphi_v \approx -11^\circ$. Ces deux paramètres étant connus, on obtient $|S_v|$ et $|S_s|$ par les relations suivantes déduites de (IV₂₆) :

$$|S_v| = |S| \sin \varphi / \sin \varphi_v \quad (\text{IV}_{27})$$

$$|S_s| = |S| \cos \varphi - |S_v| \cos \varphi_v \quad (\text{IV}_{28})$$

Des valeurs de $|S_v|$, nous avons déduit les variations de l'absorption de volume $\alpha_v l_s$ représentées par la courbe pointillée sur la Figure IV.26. Pour la composante $|S_s|$, nous trouvons une valeur approximativement constante d'environ 0,1, équivalente, par exemple, à un coefficient d'absorption de 10^4 cm^{-1} sur une épaisseur de 0,1 μm .

Finalement, les résultats présentés montrent que dans les régions spectrales où l'échantillon étudié est optiquement mince, une analyse de la phase du signal permet de situer la partie de l'échantillon responsable de l'absorption, en particulier de distinguer une absorption de surface d'une absorption de volume. Ce dernier point constitue, sans nul doute, l'apport le plus intéressant de la spectroscopie photothermique à fréquence élevée dans le domaine des films minces semiconducteurs.



CONCLUSION

Ce travail nous a permis de dégager l'intérêt et les apports spécifiques de la méthode mirage dans des domaines variés tels que le suivi d'un dépôt électrochimique, l'étude de surfaces rugueuses et la caractérisation de couches minces semiconductrices.

L'effet photothermique se manifeste par l'apparition conjointe de deux processus physiques couplés : des variations de température et des déformations provoquées par les dilatations locales ; dans un fluide, ces dernières se traduisent par des variations de pression. Partant des équations de base gouvernant ces phénomènes, nous avons établi que dans une expérience photothermique en régime modulé, la détection mirage n'est sensible qu'au gradient de la répartition de température décrite par la solution de l'équation de la chaleur non couplée qui s'exprime sous la forme d'une onde thermique amortie. La simplicité d'interprétation des mesures qui en résulte constitue un avantage essentiel de cette technique. Un second avantage remarquable est sa souplesse de mise en oeuvre qui permet d'envisager des configurations expérimentales variées. L'examen de la méthodologie expérimentale nous a conduit à traiter de deux aspects importants de la détection mirage. D'une part, la taille finie du faisceau sonde dont l'effet sur la déviation mesurée devient considérable à haute fréquence, lorsque le diamètre du faisceau est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion thermique du milieu sondé. D'autre part, le rôle privilégié de la nature de ce milieu sur

la sensibilité de la détection ; un liquide permettant d'obtenir un gain de deux à trois ordres de grandeur par rapport à un gaz.

Nous avons mis à profit l'exaltation du signal obtenu par l'utilisation d'un liquide comme milieu sondé, dans l'étude in situ d'un dépôt électrochimique sur une électrode non préparée optiquement. Pour un échantillon métallique, le signal photothermique est simplement proportionnel à la fraction de puissance incidente absorbée. Donc, lors du dépôt, il rend compte directement des variations de réflectivité induite par la couche déposée. Deux types de modulation du faisceau excitateur ont été envisagés : en intensité et en polarisation, le second permettant, par l'annulation du signal initial de l'électrode d'améliorer la stabilité de la détection. La sensibilité obtenue dans le suivi d'un dépôt de cuivre sur électrode de platine correspond à un dixième de couche monoatomique de cuivre, soit encore à une variation de la puissance absorbée qui crée le signal représentant 10^{-4} de la puissance incidente. L'analyse des résultats montre qu'ils sont en bon accord avec ceux des études réflectométriques antérieures. Outre les phénomènes purement photothermiques, la détection mirage est de par son principe, sensible aux transports de masse et donc à la diffusion des ions accompagnant les processus électrochimiques. Nous avons mis en évidence la remarquable sensibilité qu'elle présente dans ce type d'application. Elle permet d'observer la dissolution d'un millième de couche monoatomique de cuivre.

Puisque la réponse photothermique est fonction de la fraction de puissance incidente qui pénètre dans l'échantillon, elle rend compte de tout phénomène susceptible de modifier celle-ci. Dans ce cadre, nous avons étudié l'influence de la

diffusion de surface provoquée par la rugosité. Une analyse expérimentale en fonction de l'incidence et de la polarisation du faisceau d'excitation nous a permis de mettre en évidence, quantitativement, les effets induits. Nous inspirant de théories basées sur la méthode de Kirchhoff, nous avons alors développé un modèle en vue d'exprimer le signal photothermique à partir d'une description statistique de la rugosité et des propriétés optiques d'une surface lisse. L'expression obtenue ne fait appel qu'à un seul paramètre ajustable, lié à la distribution des pentes de la surface. Appliqué aux résultats expérimentaux, ce modèle nous a permis de rendre compte, de façon satisfaisante, de l'ensemble des mesures effectuées sur des surfaces rugueuses d'or à trois longueurs d'onde distinctes ; la détermination du paramètre ajustable constituant une caractérisation partielle de la rugosité. Finalement, il apparaît qu'un tel modèle pourra contribuer à l'interprétation des mesures photothermiques réalisées sur des surfaces rugueuses.

En ce qui concerne la caractérisation de films minces semiconducteurs, nous avons tout d'abord montré que la spectroscopie photothermique par effet mirage s'applique aisément à des films déposés sur un substrat diffusant. Elle nous a permis d'évaluer sur une gamme étendue, le coefficient d'absorption de films polycristallins de CuInSe_2 déposés sur alumine, puis de préciser la nature (transition directe) et la position énergétique du seuil d'absorption. Nous avons également réalisé, à l'aide du même montage, des spectres photothermiques et photoélectrochimiques sur une jonction film/électrolyte dont la comparaison met en évidence la compétition des longueurs de diffusion thermique et des longueurs de diffusion de porteurs,

et permet l'étude de la photoréponse de la jonction en fonction du coefficient d'absorption.

Nous avons ensuite cherché à exploiter les possibilités offertes par la méthode mirage lorsqu'on opère à des fréquences où la longueur de diffusion thermique est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon, à savoir : la détermination des propriétés thermiques et la localisation spatiales des régions absorbantes. Dans le cas de films minces, cette condition n'est réalisée qu'à haute fréquence. Afin d'éviter les difficultés d'interprétation dues aux effets de taille finie du faisceau sonde qui apparaissent alors, nous avons mis au point une méthode différentielle permettant de mesurer la diffusivité thermique de films d'épaisseur micronique. Nous l'avons appliquée avec succès à la caractérisation d'un film de CuInSe_2 déposé sur verre. Enfin, nous avons montré l'intérêt de la spectroscopie photothermique de films minces à haute fréquence. La phase du signal devient, dans ces conditions, un paramètre significatif dont l'étude conduit à préciser la position des régions absorbantes dans l'épaisseur du film. Ainsi, dans l'exemple traité, nous avons pu montrer que l'absorption observée aux énergies inférieures au seuil d'absorption était localisée au voisinage de la surface du film et non en volume.

Finalement, tant par les résultats que nous avons obtenus que par les développements actuels dans divers laboratoires extérieurs, il nous semble que le domaine où la méthode photothermique de détection mirage trouve ses applications les plus intéressantes et porteuses d'avenir, est la caractérisation des films minces, qu'ils soient semiconducteurs ou non d'ailleurs.

ANNEXE AVALEURS DE QUELQUES GRANDEURS PHYSIQUES A TEMPERATURE ET
PRESSION ORDINAIRESFLUIDES

	Air	Eau	CCl ₄
Densité ρ en kg m ⁻³	1,2	1000	1600
Chaleur massique à pression constante C_p en J kg ⁻¹ K ⁻¹	10 ³	4,18 10 ³	0,83 10 ³
Conductivité thermique $\hat{k}$ en W m ⁻¹ K ⁻¹	0,026	0,609	0,103
Diffusivité thermique D_g en m ² s ⁻¹	2,2 10 ⁻⁵	1,46 10 ⁻⁷	7,8 10 ⁻⁸
Coefficient de compressibilité isotherme χ_T en Pa ⁻¹	1/P ₀ = 10 ⁻⁵	4,58 10 ⁻¹⁰	1,04 10 ⁻⁹
Exposant isen- tropique $\gamma = C_p/C_v$	1,4	1,04	≈ 1
Coefficient de de dilatation thermique α_T en K ⁻¹	1/T ₀ = 3,33 10 ⁻³	0,2 10 ⁻³	1,24 10 ⁻³
Vitesse du son c en m s ⁻¹	330	1500	930
Coefficient de viscosité η_v en N s m ⁻²	1,8 10 ⁻⁵	0,9 10 ⁻³	0,9 10 ⁻³
Effusivité thermique $e = \sqrt{K\rho C_p}$ en J m ⁻² K ⁻¹ s ^{-1/2}	5,6	1,59 10 ³	0,37 10 ³
Longueur de diffusion ther- mique μ_g en m	2,6 10 ⁻³ / $\sqrt{f}$	2,2 10 ⁻⁴ / $\sqrt{f}$	1,6 10 ⁻⁴ / $\sqrt{f}$
longueur d'onde du son Λ_g en m	330/f	1500/f	930/f

(f : fréquence de modulation en Hz)

SOLIDES

	Platine	Or	Verre
Densité ρ en kg m^{-3}	21400	19300	2500
Chaleur massique C_p en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	133	129	840
Conductivité thermique $\hat{k}$ en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	73	315	0,93
Diffusivité thermique D_s en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$4,43 \cdot 10^{-7}$
Coefficient de dilatation volumique α_v en K^{-1}	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
Effusivité thermique e en $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1/2}$	$1,44 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$
Longueur de diffusion thermique μ en m	$2,86 \cdot 10^{-3} / \sqrt{f}$	$6,33 \cdot 10^{-3} / \sqrt{f}$	$3,75 \cdot 10^{-4} / \sqrt{f}$

(f : fréquence de modulation en Hz)

A N N E X E BRESOLUTION DES EQUATIONS COUPLEES RELATIVES AUX VARIATIONS DE
TEMPERATURE ET DE PRESSION DANS UN FLUIDE, EN REGIME HARMONIQUE

Rappelons les trois équations régissant les variations de température et de pression et les déplacements longitudinaux dans le fluide (I₁₉, I₂₀, I₂₅)

$$\Delta \tau = \frac{1}{D_g} \frac{\partial}{\partial t} \left[\tau - \frac{\gamma - 1}{\gamma \alpha_T} p \right] \quad (B_1)$$

$$\Delta p = \frac{\gamma}{c^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{(\xi + (4/3)\eta_v)}{\rho} \frac{\partial}{\partial t} \Delta \right] (p - \alpha_T \tau) \quad (B_2)$$

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = -\vec{\text{grad}} \left[p + \frac{\gamma}{c^2} \frac{(\xi + (4/3)\eta_v)}{\rho} \frac{\partial}{\partial t} (p - \alpha_T \tau) \right] \quad (B_3)$$

Les divers paramètres intervenant dans ces équations sont définis § I.3.3.b.

En régime harmonique, le système d'équations (B₁) et (B₂) devient :

$$\Delta \tau = \frac{j\Omega}{D_g} \left[\tau - \frac{\gamma - 1}{\gamma \alpha_T} p \right] \quad (B_4)$$

$$\Delta p = - \frac{\gamma \Omega^2}{c^2} \left[1 + j \frac{l_v^2}{2} \Delta \right] (p - \alpha_T \tau) \quad (B_5)$$

où l_v est une longueur caractérisant la viscosité et telle que :

$$l_v = [2(\xi + \frac{4}{3} \eta_v) / \rho \Omega]^{1/2} \quad (B_6)$$

Il est intéressant de remarquer que, d'après le tableau ci-dessous, pour les fluides envisagés, cette longueur est du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion thermique μ_g . En effet, nous introduisons, dans la suite les deux grandeurs sans dimension suivantes :

$$\varepsilon_v = \frac{\Omega^2 l_v^2}{2c^2} = 2(\pi l_v / \Lambda_g)^2 \quad (B_7)$$

$$\varepsilon_\mu = \frac{\Omega D_g}{c^2} = 2(\pi \mu_g / \Lambda_g)^2 \quad (B_8)$$

où Λ_g est la longueur d'onde du son :

$$\Lambda_g = \frac{2\pi c}{\Omega} = \frac{c}{f} \quad (B_9)$$

ε_v et ε_μ comparent de façon similaire les longueurs caractéristiques de la viscosité et de la conduction de la chaleur, à la longueur d'onde du son. Le tableau suivant donne les ordres de grandeurs de μ_g , l_v , Λ_g , ε_v , ε_μ , évalués à partir des données de l'Annexe A, en fonction de la fréquence de modulation f exprimée en Hz.

	μ_g (m)	l_v (m)	Λ_g (m)	ε_v	ε_μ
Air	$2,6 \cdot 10^{-3} / \sqrt{f}$	$2,5 \cdot 10^{-3} / \sqrt{f}$	$330 / f$	$1,2 \cdot 10^{-9} f$	$1,3 \cdot 10^{-9} f$
Eau	$2,2 \cdot 10^{-4} / \sqrt{f}$	$6,2 \cdot 10^{-4} / \sqrt{f}$	$1500 / f$	$3,4 \cdot 10^{-12} f$	$4 \cdot 10^{-13} f$
CCl_4	$1,6 \cdot 10^{-4} / \sqrt{f}$	$4,9 \cdot 10^{-4} / \sqrt{f}$	$930 / f$	$5,5 \cdot 10^{-12} f$	$5,7 \cdot 10^{-13} f$

On constate que jusqu'à des fréquences très élevées, on a :

$$\varepsilon_u \text{ et } \varepsilon_v \ll 1 \quad (B_{10})$$

Pour les fréquences envisagées dans le cadre de cette étude, qui sont toujours inférieures à 10^5 Hz, cette inégalité est largement vérifiée.

Dans le traitement monodimensionnel que nous considérons, les solutions sont cherchées sous la forme $\exp(\pm jKx)$ et (B_4, B_5) devient un système linéaire homogène :

$$j \frac{\Omega}{D_g} \frac{(\gamma-1)}{\gamma \alpha_T} p - \left[K^2 + j \frac{\Omega}{D_g} \right] \tau = 0 \quad (B_{11})$$

$$[-K^2 (1+j \gamma \varepsilon_v) + \gamma \frac{\Omega^2}{c^2}] p - \gamma \alpha_T \left(\frac{\Omega^2}{c^2} - j \varepsilon_v K^2 \right) \tau = 0$$

Ce système admet des solutions non nulles si son déterminant est nul, soit :

$$K^4 (1+j \gamma \varepsilon_v) + K^2 j \frac{\Omega}{D_g} (1+j \varepsilon_v + j \gamma \varepsilon_u) - j \left(\frac{\Omega^2}{c^2} \right) \frac{\Omega}{D_g} = 0 \quad (B_{12})$$

Cette équation admet deux solutions qui, au premier ordre en ε_v et ε_u s'écrivent :

$$K_1^2 = \left(\frac{\Omega^2}{c^2} \right) [1-j \varepsilon_v - j(\gamma-1) \varepsilon_u] \quad (B_{13})$$

$$K_2^2 = -\sigma_g^2 = -j \frac{\Omega}{D_g} [1+j(\gamma-1)(\varepsilon_u - \varepsilon_v)] \quad (B_{14})$$

On obtient ainsi deux constantes de propagation correspondant à deux modes de propagation désignés comme mode acoustique (K_1) et mode thermique (K_2).

Compte tenu de la validité de la relation (B₁₀), la viscosité (par ε_v) et le couplage des équations thermique et acoustique (par ε_u) modifient très peu la propagation de ces deux modes, et peuvent être négligés dans l'expression des constantes de propagation, de sorte que l'on a :

$$K_1 = K_0 = \Omega/c = 2\pi/\Lambda_g \quad (B_{15})$$

$$\sigma_g = (j\Omega/D_g)^{1/2} = (1 + j)/\mu_g \quad (B_{16})$$

qui sont respectivement, la constante de propagation adiabatique du son issue de l'équation (I₂₃) et la constante de propagation issue de l'équation de la chaleur non couplée. La comparaison des valeurs de μ_g et Λ_g données au-dessus, montre que le mode thermique est rapidement amorti, alors que le mode acoustique se propage avec une grande longueur d'onde et sans atténuation due aux phénomènes thermiques et visqueux.

Les solutions pour la température et la pression seront donc la somme de deux contributions correspondant aux modes thermique et acoustique. Par ailleurs, d'après le système (B₁₁), pression et température de chaque mode sont proportionnelles :

$$\tau = \tau_{th} + \tau_{ac} \quad \text{avec} \quad \tau_{ac} = d_{ac} p_{ac} \quad (B_{17})$$

$$p = p_{ac} + p_{th} \quad \text{avec} \quad p_{th} = d_{th} \tau_{th} \quad (B_{18})$$

soit encore :

$$\tau = A \exp(-\sigma_g x) + B \exp(\sigma_g x) + d_{ac} (C \exp(-jK_0 x) + D \exp(jK_0 x)) \quad (B_{19})$$

$$p = C \exp(-jK_0 x) + D \exp(jK_0 x) + d_{th} (A \exp(-\sigma_g x) + B \exp(\sigma_g x)) \quad (B_{20})$$

où A, B, C, D sont des constantes d'intégration.

Les coefficients d_{ac} et d_{th} sont obtenus en reportant respectivement la constante de propagation du mode acoustique

dans l'équation de la température et celle du mode thermique dans l'équation de la pression du système (B₁₁) :

$$d_{ac} = \frac{(\gamma - 1)}{\gamma \alpha_T} (1 + j \varepsilon_\mu) \quad (B_{21})$$

$$d_{th} = -j \gamma \alpha_T (\varepsilon_\mu - \varepsilon_v) \quad (B_{22})$$

On retrouve ici pour le premier terme de d_{ac} l'expression (I₂₂) correspondant à une compression adiabatique. Cependant, le milieu étant conducteur, cette condition n'est pas parfaitement réalisée, ce dont rend compte le terme correctif $j\varepsilon_\mu$. La viscosité n'intervient pas (au premier ordre) dans le mode acoustique de la température puisqu'aucun terme visqueux n'apparaît dans l'équation couplée de la chaleur. Au contraire, le mode thermique de la pression est fortement influencé par la viscosité puisque d_{th} est proportionnel à $\varepsilon_\mu - \varepsilon_v$, soit encore à $(1_v^2 - \mu_g^2) / \Lambda_g^2$. Cependant, compte tenu des valeurs indiquées ci-dessus, il est toujours négligeable devant le mode acoustique de la pression. Les ordres de grandeur de d_{th} (en fonction de f) et de d_{ac} sont les suivants :

	$d_{ac} \text{ (K Pa}^{-1}\text{)}$	$ d_{th} \text{ (Pa K}^{-1}\text{)}$
Air	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8} f$
Eau	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-6} f$

Finalement, les déplacements relatifs à chaque mode peuvent être obtenus à partir de l'équation (B₃) qui, sous sa forme harmonique, s'écrit :

$$\rho \Omega^2 u = \frac{\partial}{\partial x} [(1 + j \gamma \varepsilon_v) p - j \gamma \alpha_T \varepsilon_v \tau] \quad (B_{23})$$

Pour chacun des modes, on introduit la température et la pression correspondantes ; il vient :

$$u_{th} = -j \frac{\gamma \alpha_T \varepsilon_\mu}{\rho \Omega^2} \frac{\partial \tau_{th}}{\partial x} \quad (B_{24})$$

$$u_{ac} = \frac{(1+j\varepsilon_v)}{\rho \Omega^2} \frac{\partial p_{ac}}{\partial x} \quad (B_{25})$$

Afin d'évaluer plus précisément l'importance de chacun des termes apparaissant dans les répartitions de température et de pression (B₁₉) et (B₂₀), nous allons traiter deux cas expérimentaux simples qui sont d'ailleurs les plus fréquemment rencontrés. Nous considérerons d'abord le cas d'un échantillon en milieu ouvert, puis le cas d'un échantillon enfermé dans une cellule et au contact d'un fluide de longueur l_g . De plus, nous supposerons les solides rigides et indilatables.

Milieu ouvert

Dans ce cas, les variations de températures et de pression du fluide doivent s'annuler loin de la surface de l'échantillon. Donc, seules apparaissent dans leurs expressions les ondes se propageant vers les $x > 0$. Ainsi $B = D = 0$.

Exprimons maintenant que le déplacement du fluide est nul, c'est-à-dire $u_{ac} + u_{th} = 0$, en $x=0$. En injectant τ_{th} et p_{ac} dans (B₂₄) et (B₂₅) respectivement, on obtient :

$$j K_0 (1 + j \varepsilon_v) C - j \gamma \alpha_T \sigma_g \varepsilon_\mu A = 0$$

$$\text{soit : } C = (\gamma \alpha_T \sigma_g \varepsilon_\mu / K_0) A \quad (B_{26})$$

Remarquons que : $\sigma_g \varepsilon_\mu / K_0 = (1 + j) \pi \mu_g / \Lambda_g$

$$\text{et posons : } \varepsilon'_\mu = (\varepsilon_\mu / 2)^{1/2} = \pi \mu_g / \Lambda_g \quad (B_{27})$$

L'expression (B₁₉) de la température devient :

$$\tau = A(\exp(-\sigma_g x) + (1+j)(\gamma-1) \varepsilon'_u \exp(-j K_0 x)) \quad (B_{28})$$

La signification des différents termes décrivant le champ de température est la suivante : le premier représente le mode thermique τ_{th} de la température qui décroît très vite lorsqu'on s'éloigne de l'échantillon et le second la température τ_{ac} associée au mode acoustique. D'après le premier tableau, nous trouvons que ε'_u est de l'ordre de $10^{-5} \sqrt{f}$ dans les gaz, et $10^{-7} \sqrt{f}$ dans les liquides tels que l'eau, ce qui signifie que l'on a toujours $\mu_g \ll \Lambda_g$ pour les fréquences considérées (inférieures à 10^5 Hz). Nous pouvons donc conclure que, en milieu ouvert, τ_{ac} est négligeable devant la température de surface de l'échantillon (égale à A) et que la répartition de température est donnée avec une bonne approximation par celle du mode thermique :

$$\tau_{th} = \tau_0 \exp(-\sigma_g x) \quad (B_{29})$$

où τ_0 désigne la température de surface.

Dans les mêmes conditions, l'expression (B₃₀) de la pression se réduit à :

$$p = \gamma \alpha_T \tau_0 [(1+j) \varepsilon'_u \exp(-j K_0 x) - j(\varepsilon_u - \varepsilon_v) \exp(-\sigma_g x)] \quad (B_{30})$$

Le second terme correspondant à la pression du mode thermique est dans un rapport inférieur à ε'_u avec la pression acoustique (premier terme). Il est donc négligeable devant celle-ci et on peut écrire :

$$p \approx p_{ac} = (1+j) \gamma \alpha_T \tau_0 \varepsilon'_u \exp(-j K_0 x) \quad (B_{31})$$

Finalement, nous constatons qu'en milieu ouvert, ces variations de pression sont proportionnelles à ε'_u et sont par conséquent très faibles.

Milieu fermé

Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que les trois longueurs caractéristiques du fluide μ_g , l_g et Λ_g vérifient :

$$\mu_g \ll l_g \ll \Lambda_g \quad (B_{32})$$

La première inégalité implique que le terme en $\exp(\sigma_g x)$ soit nul, donc $B=0$. Les conditions relatives à la nullité des déplacements en $x=0$ et $x=l_g$ s'écrivent :

$$j K_0 (1+j\varepsilon_v) (C-D) - j \gamma \alpha_T \sigma_g \varepsilon_u A = 0 \quad (B_{33})$$

$$j K_0 (1+j\varepsilon_v) [C \exp(-j K_0 l_g) + D \exp(j K_0 l_g)] = 0$$

ce qui permet d'exprimer C et D en fonction de A :

$$C = (1-j) \gamma \alpha_T \varepsilon_u' A \frac{\exp(j K_0 l_g)}{\sin(K_0 l_g)} \quad (B_{34})$$

$$D = C \exp(-2j K_0 l_g)$$

et l'expression de la température devient :

$$\tau = A \left[\exp(-\sigma_g x) + (1-j) (\gamma - 1) \varepsilon_u' \frac{\cos K_0 (x-l_g)}{\sin K_0 l_g} \right] \quad (B_{35})$$

En utilisant la seconde inégalité de (B_{32}) $l_g \ll \Lambda_g$, τ s'écrit simplement :

$$\tau = \tau_0 \left[\exp(-\sigma_g x) + (1-j) \frac{(\gamma - 1) \mu_g}{2 l_g} \right] \quad (B_{36})$$

Comme dans l'expression (B_{28}) obtenue en milieu ouvert, les deux termes de (B_{36}) s'identifient à τ_{th} et τ_{ac} respectivement. Cependant, τ_{ac} , qui est constant dans toute la cellule, est ici proportionnel à μ_g/l_g plutôt qu'à μ_g/Λ_g ; ce qui entraîne en particulier que le rapport des moyennes spatiales, notées $\langle \rangle$,

sur la longueur l_g de la cellule de la température acoustique à la température thermique vaut :

$$\frac{\langle \tau_{ac} \rangle}{\langle \tau_{th} \rangle} = \gamma - 1 \quad (B_{37})$$

Ainsi, bien qu'elle demeure faible par rapport à la température de surface, la température acoustique ne peut plus être négligée devant la température thermique lorsqu'on s'éloigne de l'échantillon. Ce résultat n'est évidemment valable que pour des valeurs de $(\gamma - 1)$ pas trop faibles, c'est-à-dire pour un milieu gazeux.

La Figure B.1 donne les variations du module de τ/τ_0 calculées à partir de (B_{36}) en fonction de x/μ_g dans une cellule de longueur $l_g = 1$ cm remplie d'air et pour deux fréquences (10 et 100 Hz). On constate que lorsque l'amplitude de τ_{ac} dépasse $10^{-2} \tau_0$, τ_{th} et τ_{ac} sont du même ordre de grandeur dans la région $3 < x/\mu_g < 6$, et d'importants phénomènes d'interférences se produisent entre ces deux températures.

La pression acoustique proportionnelle à τ_{ac} est, elle aussi, plus importante que dans le cas précédent. Comme, par ailleurs, la contribution du mode thermique a la même expression, la pression se réduit au seul terme acoustique et s'écrit :

$$p \approx p_{ac} = (1-j) \gamma \alpha_T \varepsilon'_0 \tau_0 \frac{\cos K_0 (x-l_g)}{\sin K_0 l_g} \quad (B_{38})$$

Soit encore, compte tenu que $l_g \ll \Lambda_g$:

$$p = \frac{(1-j)}{2} \gamma \alpha_T \frac{\mu_g}{l_g} \tau_0 \quad (B_{39})$$

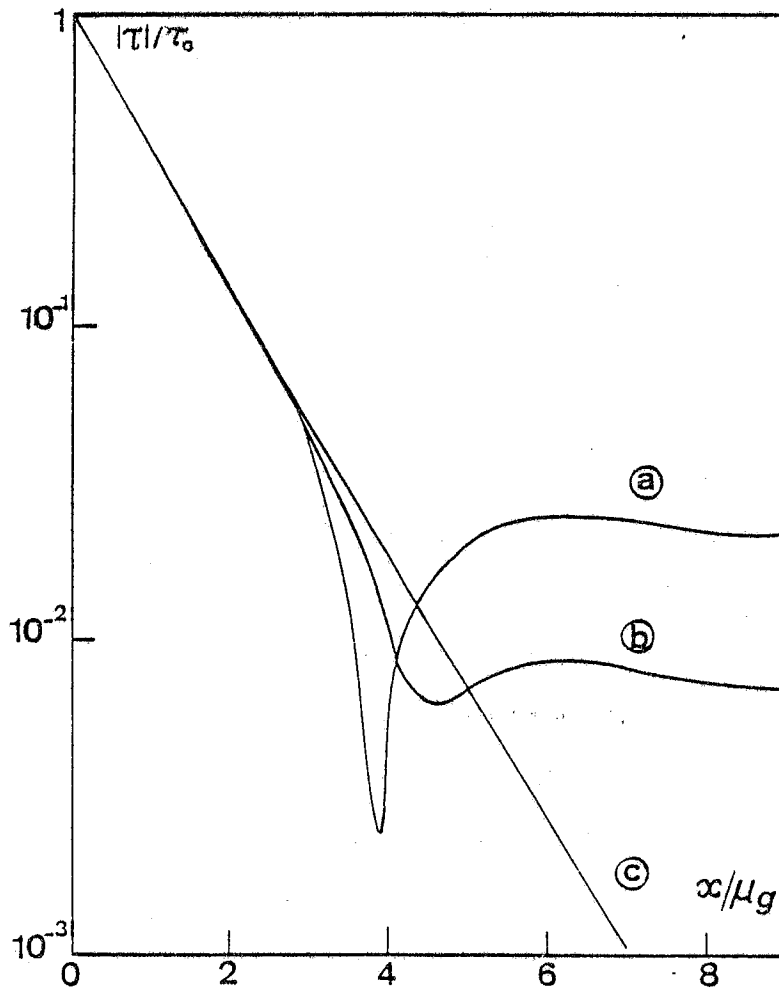


Fig. B.1 - Variations théoriques de $|\tau|/\tau_0$ en fonction de x/μ_g pour deux fréquences. La cellule ($l_g = 1$ cm) est remplie d'air ($D_g = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 1,4$). a) $f = 10$ Hz ($\mu_g = 0,8$ mm) ; b) $f = 100$ Hz ($\mu_g = 0,25$ mm) ; c) $|\tau_{th}|/\tau_0$.

Remarques

i) Ce dernier résultat est analytiquement identique à celui que donne le modèle pour RG /1/ pour la pression dans une cellule photoacoustique. Dans le cadre de ce modèle les auteurs considèrent simplement que la mince couche de gaz dans laquelle la chaleur diffuse agit, par ses dilatations et contractions périodiques, comme un piston sur le reste du gaz, et produit ainsi des variations de pression dans toute la cellule. De plus, dans la première étape du calcul de la pression photoacoustique, ils expriment le déplacement de ce piston, pour lequel ils obtiennent :

$$\delta x_g = \frac{\mu_g}{\sqrt{2} T_0} \tau_0 \exp(-j \pi/4) \quad (B_{40})$$

Cette expression correspond au déplacement acoustique en $x=0$. En effet, en introduisant (B_{38}) dans (B_{25}) on a :

$$u_{ac} = - \frac{(1-j) \gamma \alpha_T \varepsilon'_u K_0}{\rho \Omega^2} \tau_0 \frac{\sin K_0 (x-l_g)}{\sin K_0 l_g} \quad (B_{41})$$

qui en $x=0$ se réduit à :

$$u_{ac} = \frac{(1-j)}{2} \alpha_T \mu_g \tau_0 \quad (B_{42})$$

puisque pour un gaz parfait : $\alpha_T = 1/T_0$ on a bien : $u_{ac} = \delta x_g$.

ii) Nous avons posé que l'échantillon est indilatable. Dans le cas d'un échantillon solide encastré, son déplacement est uniquement dû à la dilatation et s'écrit d'après (I_{18}) :

$$\delta x_g = \alpha'_T \langle \tau_s \rangle l_s$$

Puisque le coefficient de dilatation d'un solide ($\approx 10^{-5} K^{-1}$) est deux ordres de grandeur plus faible que celui d'un fluide,

ce déplacement est très faible, tout au moins à basse fréquence, comparé au déplacement du fluide, et notre hypothèse est vérifiée. Dans les autres cas, les mouvements de l'échantillon vont affecter le mode acoustique. On considérera alors qu'ils constituent un second piston dont le rôle est de créer une pression (et une température acoustique), qui vient s'ajouter à la pression liée à l'élévation de température. C'est le modèle du piston composite proposé par Mc Donald et Wetzel /17/.

A N N E X E CMISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DU CHAMP DE TEMPERATURE DANS UN
GAZ CONFINE

Afin d'apporter une confirmation expérimentale aux résultats du calcul de l'Annexe B, discutés au Chapitre I, nous avons effectué une mesure de la répartition spatiale de la température et de la pression dans une cellule fermée, en fonction de la distance à la source. La mesure directe étant impossible, nous avons envisagé de mesurer, par une méthode interférométrique, les variations de chemin optique induites dans la cellule par les variations de température et de pression du gaz qu'elle contient.

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le schéma du montage est présenté Fig. C.1. La cellule contenant de l'air à la pression atmosphérique, est une cuve de silice à faces parallèles de 4 cm de longueur et 1 cm² de section. A l'une des extrémités, une jauge de contrainte collée sur un support plan, est chauffée périodiquement par effet Joule (tension appliquée à la fréquence $f/2$) ; sa température de surface τ_0 varie à la fréquence f comme pour l'échantillon d'une expérience photothermique. La cuve est placée dans l'un des bras d'un interféromètre de Michelson éclairé par un laser He-Ne et dont l'un des miroirs, mobile, est asservi en position afin de fixer exactement la différence de marche. Nous avons utilisé le spectromètre à transformée de Fourier construit au laboratoire

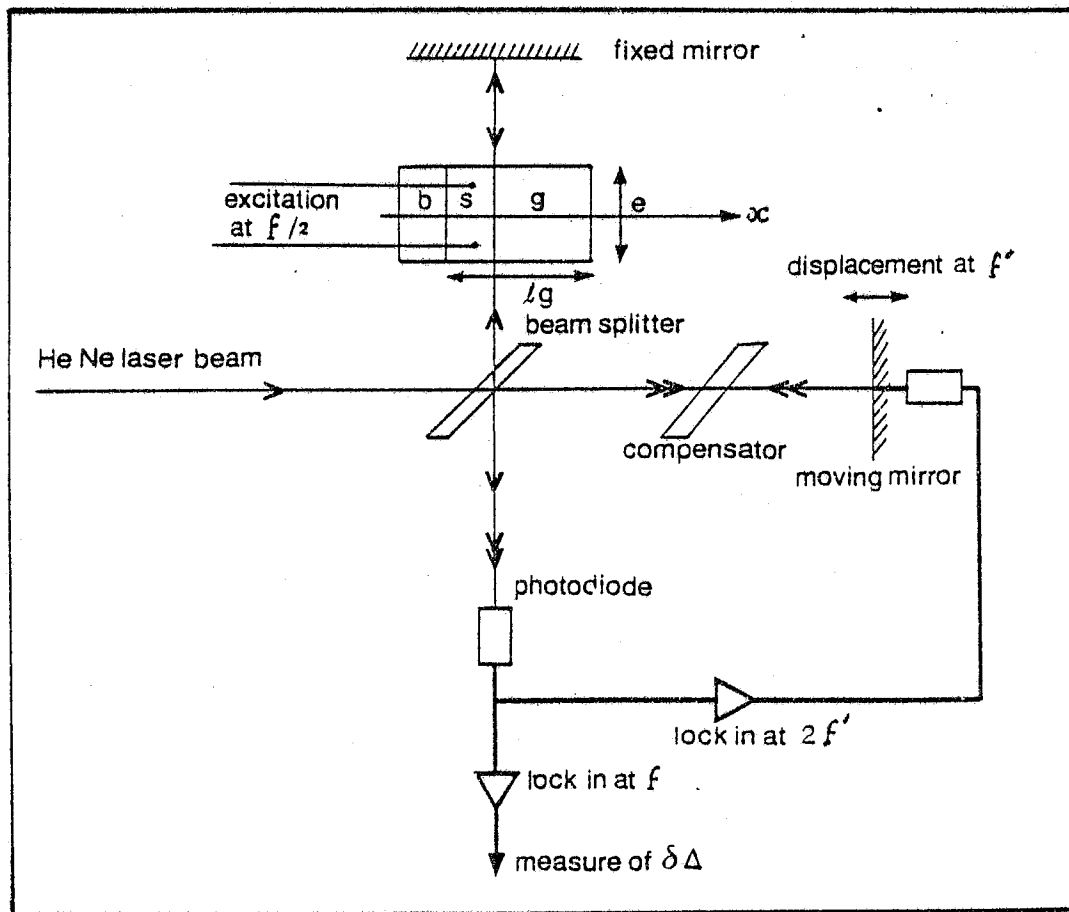


Fig. C.1 - Montage expérimental. Le déplacement périodique à f' du miroir mobile crée un signal à f' et $2f'$ sur la photodiode. Dans l'expérience, le signal à $2f'$ est utilisé dans la boucle d'asservissement pour maintenir le miroir à une différence de marche de $(2k + 1)\lambda / 4$.

/82/ qui permet un tel asservissement ; nous allons brièvement en rappeler le principe. En fonction de la différence de marche Δ le signal détecté par la photodiode est de la forme :

$$I = 1/2 I_0 [1 - \cos (2\pi \Delta / \lambda)] \quad (C_1)$$

Un moteur linéaire, solidaire du miroir mobile, permet d'imprimer à celui-ci un petit déplacement alternatif d'amplitude δ_0 à la fréquence f' telle que $f' \gg f$. Le signal est alors donné par l'expression :

$$I = 1/2 I_0 \left[1 + \cos[2\pi(\Delta + \delta_0 \cos 2\pi f' t) / \lambda] \right] \quad (C_2)$$

dont le développement fait apparaître la fréquence fondamentale f' ainsi que tous les harmoniques :

$$I = 1/2 I_0 \left[1 + \cos(2\pi \Delta / \lambda) [J_0(2\pi \delta_0 / \lambda) - 2J_2(2\pi \delta_0 / \lambda) \cos 2\pi f' t + \dots] - \sin(2\pi \Delta / \lambda) [2J_1(2\pi \delta_0 / \lambda) \cos 2\pi f' t - \dots] \right] \quad (C_3)$$

où J_i est la fonction de Bessel d'ordre i .

On constate en particulier que la composante à f' est maximum pour $\Delta = (2k+1) \lambda / 4$ et s'annule pour $\Delta = k \lambda / 2$, alors que c'est le contraire pour la composante à $2f'$. On utilise cette propriété pour réaliser deux boucles d'asservissement distinctes. L'amplitude du signal à f' ou à $2f'$, détectée de façon synchrone, est injectée comme tension d'erreur dans le circuit de commande du moteur et permet ainsi un positionnement précis du miroir tel que $\Delta = k \lambda / 2$ (composante f') ou $\Delta = (2k+1) \lambda / 4$ (composante à $2f'$).

Dans l'application envisagée ici qui consiste à mesurer une variation de chemin optique $\delta\Delta$ la sensibilité est optimum lorsque $dI/d\Delta$ (rel. (C₁)) est maximum, soit pour $\Delta = (2k+1)\lambda/4$. On utilise donc le signal à $2f'$ pour maintenir cette valeur de la différence de marche durant la mesure. Finalement, le signal détecté pour la photodiode à la fréquence f , induit par les variations de température et de pression dans la cellule, est une fonction linéaire de $\delta\Delta$ tant que $\delta\Delta \ll \lambda/4$. Il faut bien sûr s'assurer que l'asservissement ne compense pas le phénomène mesuré ; il suffit pour cela que la constante de temps de la boucle d'asservissement soit supérieure à la période $1/f$.

CALCUL DE $\delta\Delta$

Le chemin optique correspondant à la traversée du gaz d'épaisseur e est égal à $2ne$ où n , l'indice de réfraction suit la loi de Gladstone /11/ :

$$(n - 1)/\rho = \text{cte} \quad (C_4)$$

de sorte que les petites variations de n en fonction de la température et de la pression s'écrivent :

$$dn = \frac{(n-1)}{\rho} \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T dP \right] \quad (C_5)$$

Soit encore, en désignant par $\hat{n}$ l'amplitude complexe de ces variations :

$$\hat{n} = (n-1) (-\alpha_T \tau + \chi_T p) \quad (C_6)$$

En introduisant les expressions de la température et de la pression (B_{36}) et (B_{39}) dans (C_6), avec $\alpha_T = 1/T_0$, $\chi_T = 1/P_0$ et par suite $\alpha_T = P_0/T_0$ pour un gaz parfait, on obtient pour $\delta \Delta$:

$$\begin{aligned} \delta \Delta &= 2e \frac{(n-1)}{T_0} \left[-\tau_{th} + \tau_{ac}/(\gamma-1) \right] \\ &= 2e(n-1) \frac{\tau_0}{T_0} \left[-\exp(-\sigma_g x) + (1-j) \mu_g / 2l_g \right] \quad (C7) \end{aligned}$$

Remarquons que le terme $\tau_{ac}/(\gamma-1)$ représente la somme de deux contributions : $(-\tau_{ac})$ relative à la température acoustique et $[\gamma/(\gamma-1)]\tau_{ac}$ relative à la pression. Puisque ces deux termes sont seulement dans un rapport 0,28 ($\gamma = 1,4$), la mesure de $\delta \Delta$ constitue une bonne vérification de la présence de chacun d'eux.

RESULTATS

Puisque μ_g varie comme $1/\sqrt{f}$, nous avons utilisé une faible fréquence de modulation $f=2\text{Hz}$ afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. A cette fréquence, le bruit correspond à une valeur de $\delta \Delta$ égale à 0.1 A, soit à une variation de température de 10^{-3} K. Sur la Figure C.2, nous comparons les résultats expérimentaux pour le module normalisé $[|\delta \Delta|/2e(n-1)](T_0/\tau_0)$ et pour la phase φ , avec ceux de la théorie calculés à partir de l'expression (C7). Dans ce calcul, nous avons pris pour la longueur de la cuve $l_g=37$ mm et pour la diffusivité de l'air $D_g = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Comme le prévoit la théorie, le module a un comportement exponentiel pour les faibles valeurs de x . Dans la représentation semi-logarithmique

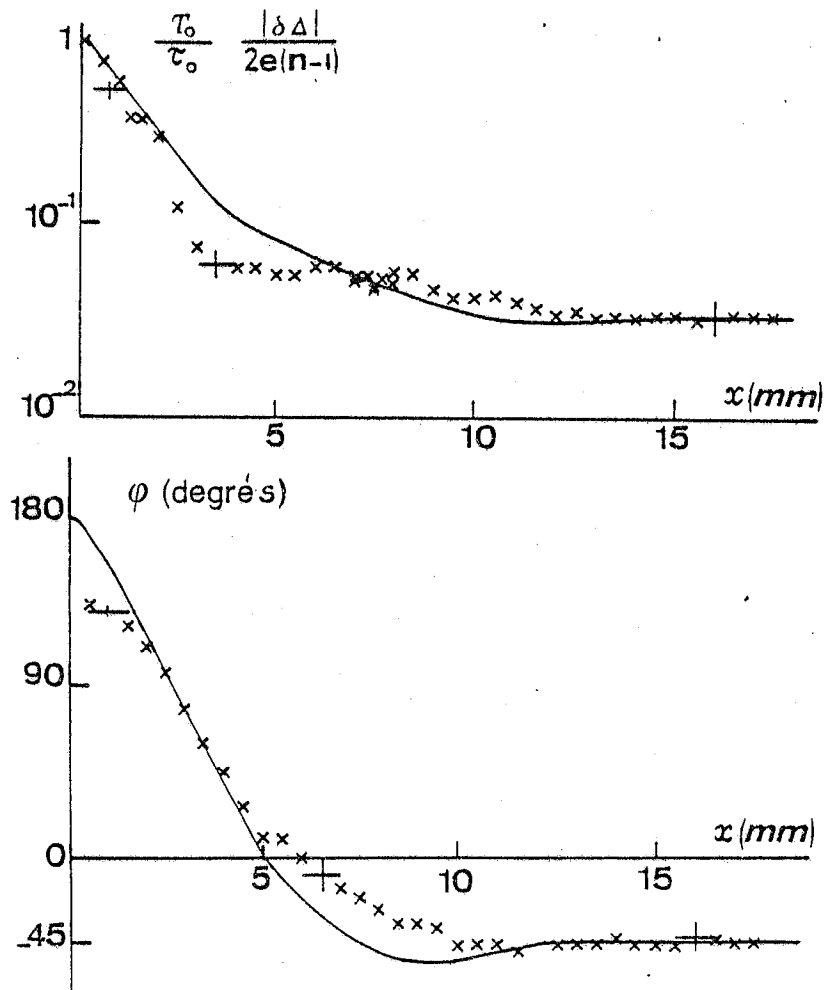


Fig. C.2 - Module normalisé et phase φ en fonction de x . La fréquence de modulation est égale à 2 Hz et la longueur de la cellule à 37 mm. (x) points expérimentaux ; (+) erreur expérimentale.

de la Figure C.2, la pente égale à $-1/\mu_g$, conduit à $D_g = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en bon accord avec la valeur ci-dessus. Aux grandes valeurs de x , l'effet de τ_{ac} apparaît très clairement : le module devient constant et le déphasage qui décroissait linéairement comme $-x/\mu_g$ atteint la valeur limite de -45° . Le rapport expérimental $\tau_o/|\tau_{ac}|$ est égal à 27 alors que la valeur théorique est de 29. Les écarts entre la théorie et l'expérience dans la région $x \approx 5 \text{ mm}$ sont dus à des imperfections optiques des parois de la cellule. Par ailleurs, nous avons vérifié numériquement, que la largeur du faisceau ($\approx 1 \text{ mm}$) n'avait pas d'influence significative sur la mesure de $\delta \Delta$.

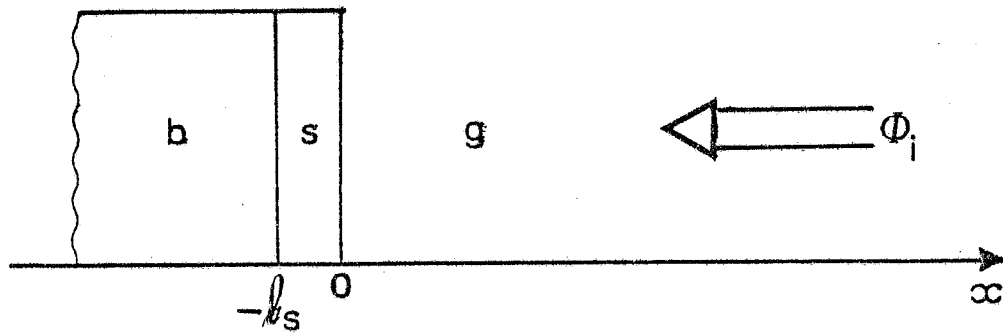


Fig. D.1 - Géométrie du système : (s) film absorbant ; (b) substrat transparent ; (g) fluide transparent ; Φ_i flux lumineux

ANNEXE D

INFLUENCE SUR LE SIGNAL PHOTOTHERMIQUE D'UN FILM DEPOSE SUR UN
SUBSTRAT TRANSPARENT DES FACTEURS DE REFLEXION AUX INTERFACES
FILM-MILIEU AMBIANT ET FILM-SUBSTRAT

Nous utilisons les conventions de la Figure D.1. Le film (s) est éclairé sous incidence normale par un flux lumineux Φ_1 . Il est défini par son indice complexe $\tilde{n} = n_s - jk_s$ et son épaisseur l_s . Les milieux (b) et (g) sont transparents ; ils ont pour indices de réfraction n_b et n_g .

1 - CAS D'UN FILM THERMIQUEMENT MINCE : $\mu_s \gg l_s$

Nous avons montré au §.IV.2.2b) que le signal photothermique est alors proportionnel à la fraction A de puissance incidente absorbée dans l'échantillon, désignée par le terme d'absorptance. Dans le cadre du modèle que nous avons utilisé, elle s'écrit simplement :

$$A = (1 - R_{s g}) (1 - \exp(-\alpha l_s)) \quad (D_1)$$

où $R_{s g}$ est la réflectivité de l'interface échantillon (s) - milieu ambiant (g). Cependant, cette expression n'est valable que si les réflexions multiples dans l'échantillon sont négligeables ; c'est-à-dire si la réflectivité $R_{s b}$ de l'interface film (s) - substrat (b) est voisine de zéro.

Remarquons qu'à la saturation, l'énergie est totalement absorbée avant d'atteindre le substrat et on a toujours :

$$A = 1 - R_{s g} \quad (D_2)$$

En outre, utiliser, comme nous l'avons fait, pour le signal photothermique, l'expression :

$$|S| = S_0 [1 - \exp(-\alpha l_s)] \quad (D_3)$$

suppose implicitement que A ne dépend de αl_s et du nombre d'onde incident que par le terme exponentiel, ou encore que la réflectivité R_{sg} est constante sur tout le spectre et peut alors être incluse dans S_0 . Nous allons discuter de la validité de ces deux approximations dans le cadre de notre étude et successivement envisager l'influence des variations de R_{sg} et des réflexions multiples dans la génération du signal et le dépouillement des spectres expérimentaux.

1.a) Influence de la réflectivité R_{sg}

La fraction de puissance incidente qui pénètre initialement dans l'échantillon est donnée par $1 - R_{sg}$. D'après les expressions (II₂₃), (II₂₄), des coefficients de Fresnel on a sous incidence normale :

$$R_{sg} = \frac{(n_s - n_g)^2 + k_s^2}{(n_s + n_g)^2 + k_s^2} \quad (D_4)$$

et par suite :

$$1 - R_{sg} = \frac{4n_s n_g}{(n_s + n_g)^2 + k_s^2} \quad (D_5)$$

où n_g et $n_s - jk_s$ sont respectivement les indices de réfraction du milieu ambiant, transparent, et de l'échantillon. R_{sg} est lié au coefficient d'absorption par $k_s = \lambda \alpha / 4\pi$

Notons que, dans le cas de matériaux semiconducteurs, comme la partie réelle n_s de l'indice est élevée - souvent comprise entre 3 et 5 - il est possible de négliger k_s dans (D_s) jusqu'à environ $k_s = 0,5$. L'erreur relative qui en résulte est alors de l'ordre du pourcent. Cette valeur de k_s est obtenue par exemple pour $\alpha \approx 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$.

Pour CuInSe_2 des mesures d'ellipsométrie effectuées par Kazmerski et Coll. /80/ sur des films polycristallins dans la gamme spectrale $0,6 \mu\text{m}$ - $1,1 \mu\text{m}$, donc au-dessus du gap optique situé à environ $1,25 \mu\text{m}$, ont montré que k_s variait de 0,53 à 0,51 et n_s de 2,97 à 2,95. D'où il découle que la réflectivité $R_{s,g}$ de tels films dans l'air ($n_g=1$), voisine de 0,26, varie sur cette gamme spectrale d'environ -1% et $1-R_{s,g}$ d'environ +0,5% ; dans CCl_4 ($n_g \approx 1,5$) $R_{s,g}$ vaut environ 0,13 et la variation de $1-R_{s,g}$ est encore plus faible. On constate donc que l'absorptance après saturation, simplement égale à $1-R_{s,g}$, reste approximativement constante sur une gamme spectrale étendue. De plus, le spectre de transmission d'un film déposé sur verre présente dans la région spectrale de faible absorption ($\lambda > 1,3 \mu\text{m}$) des franges d'interférence dont on peut déduire un indice n_s voisin de 2,9. Comme k_s est ici négligeable, il apparaît que $1-R_{s,g}$ n'est supérieur à la valeur de saturation que d'environ 3%. Finalement, les variations spectrales d'absorptance dues aux variations de la réflectivité $R_{s,g}$ demeurent faibles sur une gamme spectrale allant de $0,6$ à $2 \mu\text{m}$.

1.b - Rôle des réflexions multiples

Lorsque la réflectivité de l'interface film-substrat est différente de zéro, et en dehors de la saturation, des réflexions multiples apparaissent au sein du film et modifient l'absorptance, de façon d'autant plus marquée que l'absorption est faible. L'expression exacte de l'absorptance en fonction des paramètres optiques des trois milieux a été établie par Driss-Khodja et Coll. /112/, dans le cas d'interfaces optiquement parfaits, en posant :

$$A = 1 - R - T \quad (D_6)$$

où R et T sont les fractions de puissance réfléchies et transmises, obtenues en tenant compte des réflexions multiples. Les calculs effectués à partir de cette expression montrent /112/ que, jusqu'à des valeurs de αl d'environ 3, le spectre de A présente des oscillations liées aux effets d'interférences, et dues au fait que les extrema de R et de T ne coïncident plus dès que l'absorption est différente de zéro /113/.

Puisque l'épaisseur des films que nous avons étudiés est supérieure à $3\mu\text{m}$, les réflexions multiples ne se manifestent que pour des coefficients d'absorption inférieurs à 10^4 cm^{-1} et nous pouvons donc discuter de leur influence en nous plaçant dans l'hypothèse $k_s \ll n_s$. Celle-ci permet de négliger k_s dans les expressions des coefficients de Fresnel, qui sont alors réels, et de simplifier notablement l'expression de l'absorptance. Nous reprenons les expressions établies, dans le cadre de cette approximation, par Cody /114/ qui a distingué le cas des réflexions multiples cohérentes (A_c) et incohérentes (A_i). Dans

le premier cas, où les interférences sont prises en compte, A_c peut s'écrire :

$$A_c = \left[\frac{1 + R_{sb} \exp(-\alpha l_s)}{1 + R_{sg} R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) + 2r_{gs} r_{sb} \cos 2K n_s l_s \exp(-\alpha l_s)} \right] A \quad (D_7)$$

$$\text{où } r_{gs} = \frac{n_g - n_s}{n_g + n_s}, \quad r_{sb} = \frac{n_s - n_b}{n_s + n_b}, \quad R_{sg} = r_{gs}^2, \quad R_{sb} = r_{sb}^2$$

$K = 2\pi/\lambda$, et A l'absorbance sans réflexion multiple donné par (D_1) . Comme en général n_s est supérieur à n_b et à n_g , r_{gs} et r_{sb} sont de signes opposés.

Pour des réflexions multiples incohérentes, obtenues par exemple lorsque le substrat est diffusant, A_I est donné par la somme des puissances absorbées lors des traversées successives du milieu et peut se mettre sous la forme :

$$A_I = \left[\frac{1 + R_{sb} \exp(-\alpha l_s)}{1 - R_{sb} R_{sg} \exp(-2\alpha l_s)} \right] A \quad (D_8)$$

Dans les deux cas, on constate que la présence de réflexions multiples se traduit par l'introduction, dans l'expression de l'absorbance, d'un simple facteur multiplicatif. Dans l'expression de A_I , ce facteur est toujours supérieur à l'unité, ce qui rend bien compte du fait que par la réflexion sur le substrat un surcroît d'énergie se trouve confiné dans le film. Il est maximum aux faibles valeurs de αl_s et tend vers 1 quand αl_s croît.

Comme l'ont discuté Cody /114/ et par la suite Driss-Khodja et Coll. /112/, l'expression incohérente représente approximativement la moyenne géométrique (ou arithmétique dans une représentation semi-logarithmique) des minima et maxima d'interférences de l'expression cohérente. Donc, dans le cas d'un film suffisamment épais pour que son spectre présente des franges d'interférences, les mesures d'absorptance peuvent être moyennées selon cette procédure, et ensuite analyser simplement à partir de A_1 .

Les films que nous avons étudiés, déposés sur un substrat diffusant, ne donnent pas d'effet d'interférence visible. Bien que les paramètres optiques du substrat soient mal définis, nous pouvons estimer l'erreur commise en négligeant les réflexions multiples. Par exemple, pour les films déposés sur alumine vitrifiée, en prenant grossièrement un indice de 1,5 pour le substrat - $n=1,76$ pour le saphir, forme cristallisée de l'alumine - $R_{s,b}$ est de l'ordre de 10% et le facteur entre crochets dans (D_s) vaut environ 1,1 pour $\alpha_{ls}=0$ et 1,04 pour $\alpha_{ls}=1$. Finalement, utiliser, comme nous l'avons fait, l'expression simplifiée (D_2) du signal pour déduire α_{ls} des spectres photothermiques, entraîne une surestimation des valeurs les plus faibles de α_{ls} d'environ 13% si l'on tient compte à la fois des effets des réflexions multiples et des variations de $R_{s,g}$ analysées plus haut.

2 - CAS D'UN FILM DONT L'ÉPAISSEUR N'EST PLUS NEGLIGEABLE DEVANT LA LONGUEUR DE DIFFUSION THERMIQUE

Lorsque le film n'est plus thermiquement mince (à fréquence élevée) le signal photothermique devient fonction de la répartition spatiale de la densité de puissance thermique $h(x)$ dans l'épaisseur du film. En l'absence de réflexion multiple, on a (I_0) :

$$h(x) = \eta \Phi_1 (1 - R_{sg}) \alpha \exp(-\alpha x) \quad (D_9)$$

Nous avons utilisé une telle expression dans la résolution de l'équation de la chaleur présentée au Chapitre I.

Lorsque des réflexions multiples apparaissent dans le film, $h(x)$ se trouve modifiée. Puisque cette fonction constitue le terme source de l'équation de diffusion de la chaleur, la résolution de celle-ci doit être reprise, par la recherche de la solution particulière et l'application des conditions aux limites, en vue d'exprimer la température de surface. Nous indiquons ci-dessous les expressions de $h(x)$ et les formes sous lesquelles la solution particulière doit être recherchée dans les cas de réflexions multiples incohérentes et cohérentes.

2.a) Réflexions multiples incohérentes

Le terme source $h(x)$ s'obtient en sommant les densités de puissance déposées à l'abscisse x pour chaque traversée du milieu. Si, comme ci-dessus, on pose la condition $k_s \ll n_s$, $h(x)$ s'écrit, avec les conventions définies Figure D.1 :

$$h(x) = \eta \Phi_1 (1 - R_{sg}) \alpha \left[\frac{\exp(\alpha x) + R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) \exp(-\alpha x)}{1 - R_{sg} R_{sb} \exp(-2\alpha l_s)} \right] \quad (D_{10})$$

La solution particulière sera donc recherchée sous la forme :

$$F_1 \exp(\alpha x) - F_2 \exp(-\alpha x)$$

Comme pour $R_{sb} = 0$, $h(x)$ est une fonction monotone décroissante dans l'intervalle : $x=0$, $x=-l_s$ - sa dérivée ne s'annule qu'en $x=-l_s$ et pour $R_{sb}=1$. Par ailleurs, on vérifie que pour des valeurs élevées de αl_s , au-delà de la saturation optique, $h(x)$ tend vers l'expression (D₉) du terme source.

2.b) Réflexions multiples cohérentes

Dans ce cas, il est nécessaire, pour exprimer $h(x)$, d'établir au préalable la répartition spatiale du champ électromagnétique dans l'échantillon.

Répartition spatiale du champ électromagnétique dans (s)

Soit E_0 l'amplitude du champ électrique incident en $x=0$. Le champ $E_s(x)$ dans le film s'obtient en sommant les valeurs à l'abscisse x des amplitudes complexes des champs des ondes successives réfléchies aux interfaces (s, b) et (s, g) :

$$E_s(x) = t_{gs} E_0 \left[\frac{\exp(j K \tilde{n}_s x) + r_{sb} \exp(-j 2K \tilde{n}_s l_s) \exp(-j K \tilde{n}_s x)}{1 + r_{gs} r_{sb} \exp(-j 2K \tilde{n}_s l_s)} \right] \quad (D_{11})$$

$K = 2\pi/\lambda$. Les coefficients de transmission t_{gs} et de réflexion r_{gs} , r_{sb} sont définis par :

$$t_{gs} = \frac{2 n_g}{n_g + \tilde{n}_s}, \quad r_{gs} = \frac{n_g - \tilde{n}_s}{n_g + \tilde{n}_s}, \quad r_{sb} = \frac{\tilde{n}_s - n_b}{\tilde{n}_s + n_b}$$

La condition : $k_s \ll n_s$ permet de remplacer $\tilde{n}_s$ par n_s dans ces trois expressions.

La solution obtenue pour $E_s(x)$ se présente comme la somme de deux ondes E_t et E_r se propageant en directions opposées :

$$E_s(x) = E_t(x) + E_r(x) \quad (D_{12})$$

Sachant que $\alpha = 4 \pi k_s / \lambda$, on a :

$$E_t(x) = E' \exp(\alpha x/2) \exp[j K n x] \quad (D_{13})$$

$$E_r(x) = E' r_{sb} \exp(-\alpha l_s) \exp[-j 2 K n l_s] \exp(-\alpha x/2) \exp[-j K n x] \quad (D_{14})$$

$$\text{avec } E' = t_{gs} E_0 / (1 + r_{gs} r_{sb} \exp[-j 2 K \tilde{n}_s l_s]) \quad (D_{15})$$

Le champ magnétique d'une onde plane de champ électrique $\vec{E}$ est donné par :

$$\vec{H} = \sqrt{\epsilon/\tilde{\mu}} \sqrt{\epsilon_0/\tilde{\mu}_0} \vec{u}_0 \wedge \vec{E} \quad (D_{16})$$

ϵ et $\tilde{\mu}$ sont les permittivité et perméabilité relatives du milieu par rapport à celles du vide (ϵ_0 , $\tilde{\mu}_0$). $\vec{u}_0$ est le vecteur unitaire définissant la direction de propagation de l'onde. Pour un milieu non magnétique $\tilde{\mu} = 1$, et $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\mu}\epsilon} = \sqrt{\epsilon}$, d'où :

$$\vec{H} = \tilde{n} \epsilon_0 c_0 \vec{u}_0 \wedge \vec{E} \quad (D_{17})$$

puisque $\epsilon_0 \mu_0 c_0^2 = 1$, (c_0 : célérité de la lumière dans le vide)

Finalement, l'amplitude du champ magnétique dans le milieu (s) est la somme des champs relatifs à chacune des ondes, soit :

$$H_s(x) = \tilde{n}_s \epsilon_0 c_0 [E_t(x) - E_r(x)] \quad (D_{18})$$

Flux lumineux dans (s)

Le flux lumineux $\Phi(x)$ traversant une unité de surface normale à la direction de propagation est donné par la moyenne temporelle du vecteur de Poynting, qui peut se mettre sous la forme /115/ :

$$\Phi(x) = 1/2 \operatorname{Re} [E(x) H(x)^*] \quad (D_{19})$$

où Re signifie "partie réelle" et $*$ désigne la grandeur complexe conjuguée. Pour une onde plane progressive, on retrouve :

$$\Phi(x) = 1/2 n \varepsilon_0 c_0 |E(x)|^2 \quad (D_{20})$$

Dans un film non absorbant ($k=\alpha=0$) on obtient :

$$\Phi(x) = 1/2 n_s \varepsilon_0 c_0 [|E_t|^2 - |E_r|^2] \quad (D_{21})$$

Les deux ondes gardent ici leur identité vis-à-vis du transfert de l'énergie lumineuse. Toutefois, lorsque le film possède un indice complexe, l'expression de Φ devient, en introduisant (D₁₂) et (D₁₃) dans (D₁₉) :

$$\Phi(x) = 1/2 \varepsilon_0 c_0 [n_s (|E_t|^2 - |E_s|^2) + 2k_s (E_t E_r^*)] \quad (D_{22})$$

Elle contient un terme supplémentaire correspondant au produit croisé des fonctions d'onde individuelles. A partir de (D₁₃) et (D₁₄), et dans l'approximation $k_s \ll n_s$ (soit r_{gs} , r_{sb} réels), on déduit :

$$\Phi(x) = 1/2 \varepsilon_0 c_0 |E'|^2 \left[n_s [\exp(\alpha x) - R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) \exp(-\alpha x)] + 2k_s r_{sb} \exp(-\alpha l_s) \sin 2K n_s (x + l_s) \right] \quad (D_{23})$$

avec :

$$|E'|^2 = t_{gs}^2 E_0^2 / [1 + R_{gs} R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) + 2r_{gs} r_{sb} \exp(-\alpha l_s) \cos 2K n_s l_s]$$

$$\text{et } R_{sg} = r_{sg}^2, \quad R_{sb} = r_{sb}^2$$

Or le flux incident s'écrit :

$$\Phi_1 = 1/2 \varepsilon_0 c_0 n_g E_0^2 \quad (D_{24})$$

En outre, on a :

$$t_{gs}^2 = (n_g/n_s) (1 - R_{sg}) \quad (D_{25})$$

D'où finalement :

$$\Phi(x) = (1 - R_{sg}) \Phi_1$$

$$\left[\frac{\exp(\alpha x) - R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) \exp(-\alpha x) + 2(k_s/n_s) r_{sb} \exp(-\alpha l_s) \sin 2K n_s (x + l_s)}{1 + R_{sg} R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) + 2r_{gs} r_{sb} \exp(-\alpha l_s) \cos 2K n_s l_s} \right] \quad (D_{26})$$

Dans l'approximation $k_s \ll n_s$ le terme de modulation au numérateur proportionnel à (k_s/n_s) peut être négligé - notons qu'une telle simplification n'est plus possible dans l'expression de la dérivée de Φ par rapport à x (voir ci-dessous). Par ailleurs, la puissance totale déposée dans le film est donnée par : $\Phi(0) - \Phi(-1)$ dont le numérateur s'écrit, d'après (D₂₆) :

$$(1-R_{sg}) \Phi_i [1+R_{sb} \exp(-\alpha l_s)] [1-\exp(-\alpha l_s)]$$

On retrouve ici l'expression (D₇) de l'absorptance A_c .

Densité de puissance déposée dans (s)

Elle est définie par :

$$h(x) = -\eta \frac{d\Phi}{d(-x)} \quad (D_{27})$$

d'où :

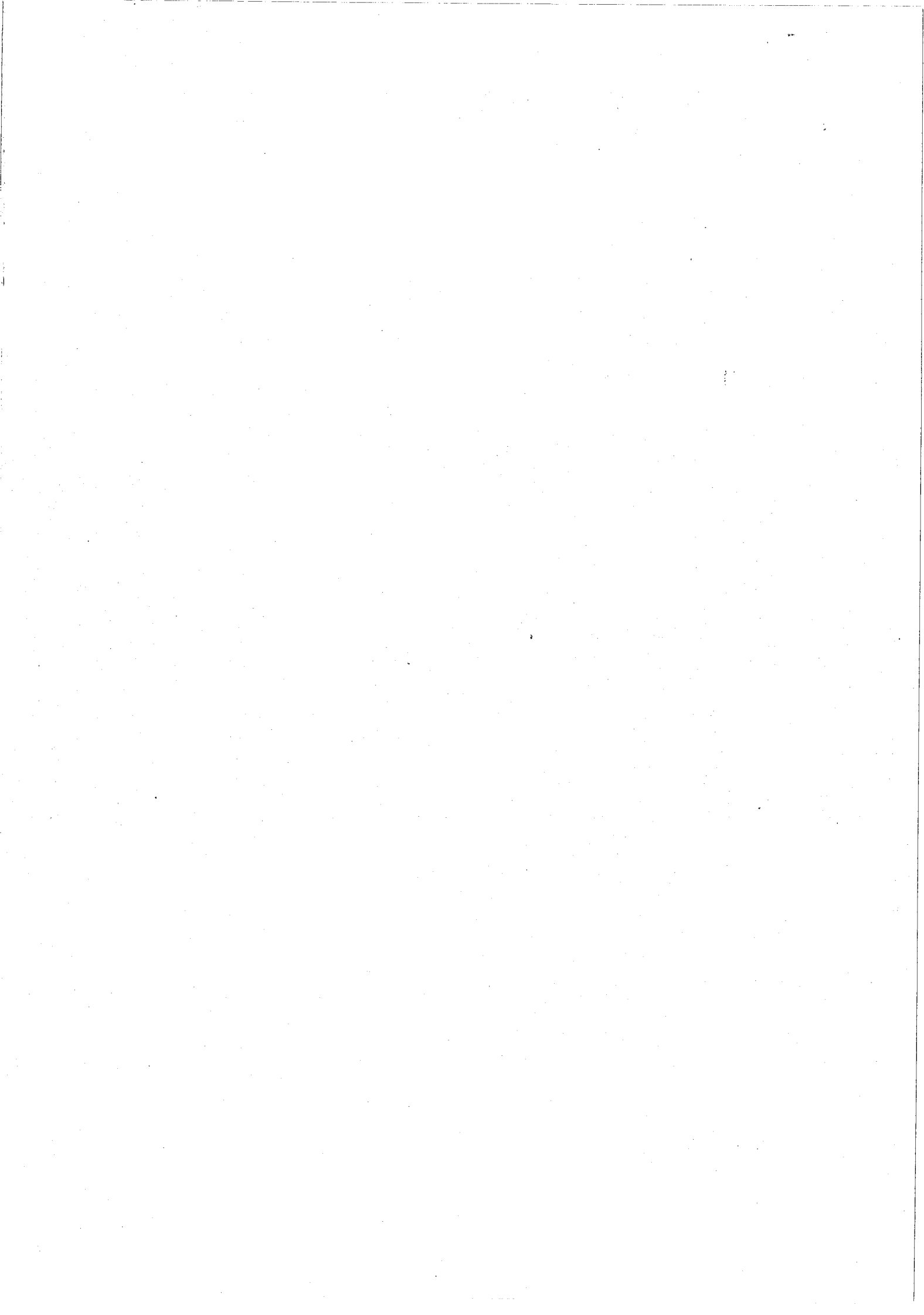
$$h(x) = \eta (1-R_{sg}) \Phi_i \alpha .$$

$$\left[\frac{\exp(\alpha x) + R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) \exp(-\alpha x) + 2r_{sb} \exp(-\alpha l_s) \cos 2Kn_s (x+l_s)}{1 + R_{sg} R_{sb} \exp(-2\alpha l_s) + 2r_{gs} r_{sb} \exp(-\alpha l_s) \cos 2Kn_s l_s} \right] \quad (D_{28})$$

La répartition spatiale obtenue présente une modulation induite par les phénomènes d'interférence. La solution particulière doit être recherchée sous la forme :

$$F_1 \exp(\alpha x) + F_2 \exp(-\alpha x) + F_3 \cos(2Kn x) + F_4$$

La résolution de l'équation de la chaleur dans un tel cas de réflexions multiples cohérentes est présentée dans la référence /111/.



BIBLIOGRAPHIE

1. A. ROSENCWAIG et A. GERSHO,
J. Appl. Phys. 47 (1976) 64.
2. A.G. BELL,
Am. J. Sci. 20 (1880) 305.
3. Y.H. PAO,
"Optoacoustic spectroscopy and detection".
Academic Press, New York (1977).
4. A. ROSENCWAIG,
"Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy",
Monographs on Analytical Chemistry, 57, Wiley, New York
(1980).
5. "Scanning Photoacoustic Microscopy" dans "Scanning Image
Microscopy", ed. par E. A. ASH, Academic Press (1980),
247-364.
6. R.D. COWAN,
J. Appl. Phys. 32 (1961) 1363.
7. P.E. NORDAL et S.O. KANSTAD,
Physica Scripta 20 (1979) 659.
8. J. JAARINEN et M. LUUKKALA,
J. Physique (Paris) 44 C-6 (1983) 503.
9. D.L. BALAGEAS, J.C. KRAPEZ et P. CIELO,
J. Appl. Phys. 59 (1986) 348.
10. A.C. BOCCARA, D. FOURNIER et J. BADOZ,
Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 130.
11. M. BORN et E. WOLF,
"Principles of Optics", Pergamon Press (1959).
12. F. LEPOUTRE et J. P. ROGER,
Rev. Gén. Therm. Fr. 301 (1987) 15.
13. W.B. JACKSON, N.M. AMER, A.C. BOCCARA et D. FOURNIER,
Appl. Opt. 20 (1981) 1333.
14. N.M. AMER et W.B. JACKSON dans : Semiconductors and
Semimetals, Vol. 21 B, ed. J.I. PANKOVE, Academic Press,
New York (1984) 83.
15. A. ROSENCWAIG, J. OPSAL, W.L. SMITH et D. L. WILLENBORG,
Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 1013.
16. W.L. SMITH, A. ROSENCWAIG et D.L. WILLENBORG,
Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 584.

17. F.A. McDONALD et G.C. WETSEL,
J. Appl. Phys. 49 (1978) 2313.
18. W. JACKSON et N.M. AMER,
J. Appl. Phys. 51 (1980) 3343.
19. G. ROUSSET, F. LEPOUTRE et L. BERTRAND,
J. Appl. Phys. 54 (1983) 22383.
20. A. ROSENCWAIG dans la référence 5, p. 291.
21. M.A. OLMSTEAD, N.M. AMER, S. KOHN, D. FOURNIER et
A.C. BOCCARA,
Appl. Phys. A 32 (1983) 141.
22. G. ROUSSET, F. CHARBONNIER et F. LEPOUTRE,
J. Appl. Phys. 56 (1984) 2093.
23. W. NOWACKI,
"Thermoelasticity", Pergamon, Oxford (1986).
24. P. KORPIUN et B. BUCHNER,
J. Physique (Paris) 44 C-6 (1986) 85.
25. P.M. MORSE et K.U. INGARD,
"Theoretical acoustics", Mc Graw-Hill, New-York (1968).
26. L.W. CASPERSON,
Appl. Opt. 12 (1973) 2434.
27. F. CHARBONNIER et D. FOURNIER,
Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 1126.
28. P.E. NORDAL et S.O. KANSTAD,
Opt. Commun. 24 (1) (1978) 95.
29. "Optical Techniques in Electrochemistry". Advances in
Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 9,
ed. par R.H. MULLER, Wiley-Interscience, New-York (1973).
30. A. FUJISHIMA, H. MASUDA, K. HONDA et A.J. BARD,
Anal. Chem. 52 (1980) 682.
31. H. MASUDA, A. FUJISHIMA et K. HONDA,
Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 1542.
32. U. SANDER, H.H. STREHLOW et J.K. DOHRMANN,
J. Phys. Chem. 85 (1981) 447.
33. R.E. MALPAS et A.J. BARD,
Anal. Chem. 52 (1980) 109.
34. D.M. KOLB, M. PRZASNYSKI et H. GERISHER,
J. Electroanal. Chem. 54 (1974) 25.

35. D.M. KOLB,
Advances in Electrochemistry and Electrochemical
Engineering, Vol. 11, Wiley-Interscience, New-York (1978)
125.
36. D.M. KOLB, D. LEUTLOFF et M. PRZASNYSKI,
Surface Sci. 47 (1975) 622.
37. D.M. KOLB et R. KOTZ,
Surface Sci. 64 (1977) 698.
38. K. TAKAMURA, F. WATANABE et T. TAKAMURA,
Electrochim. Acta 26 (1981) 979.
39. F. CHAO et M. COSTA,
Thin Solid Films 82 (1981) 3.
40. D.M. KOLB et J.D.E. McINTYRE,
Mesures non publiées, qui nous ont été fournies par
A. TADJEDDINE.
41. R.H. MULLER dans la référence 29, p. 281-368.
42. R. PRUIKSMA et R.L. McCREERY,
Anal. Chem. 53 (1981) 202.
43. A. MANDELIS et B.S.H. ROYCE,
Appl. Opt. 23 (1984) 2892.
C.C. JAN, R.L. Mc CREERY et F.T. GAMBLE,
Anal. Chem. 57 (1985) 1763.
44. J. PAWLISZYN, M.F. WEBER, M.J. DIGNAM, A. MANDELIS,
R.D. VENTER, S.M. PARK,
Anal. Chem. 58 (1986) 236-242 et
J. PAWLISZYN,
Anal. Chem. 58 (1986) 243.
45. F. DECKER, R.T. NEUENSCHWANDER, C.L. CESAR, A.F. PENNA,
J. Electroanal. Chem. 228 (1987) 481.
46. D. FOURNIER, A.C. BOCCARA, A. SKUMANICH et N.M. AMER,
J. Appl. Phys. 59 (1986) 787.
47. F. LEPOUTRE, G. ROUSSET, V. PLICHON et N. ROLLAT,
dans "Photoacoustic and Photothermal Phenomena".
Springer Series in Optical Sciences. Vol. 58,
Ed. par P. HESS et J. PELZL, Heidelberg (1988) 187.
48. J.D.E. McINTYRE et D.E. ASPNES,
Surface Sci. 24 (1971) 417.
49. P. DRUDE,
Ann. Physik Chem. 36 (1889) 532, 865, 39 (1890) 481,
43 (1891) 146.
50. J.D.E. McINTYRE et D.M. KOLB,
Symp. Faraday Soc. 4 (1970) 99.

51. D.M. KOLB et H. GERISCHER,
Electrochim. Acta 18 (1973) 987.
52. D.M. KOLB et J.D.E. MCINTYRE,
Surface Sci. 28 (1971) 321
53. J.D.E. MCINTYRE dans la référence 29, p. 61-166.
54. J.D.E. MCINTYRE et W.F. PECK,
Discussions Faraday Soc. 56 (1973) 122.
55. J.K. DOHRMANN et U. SANDER,
J. Physique (Paris) 44 - C-6 (1983) 281.
56. Z.A. YASA, W.B. JACKSON et N.M. AMER.
2nd Topical meeting on Photoacoustic spectroscopy, Berkeley
(1981). Technical Digest MA2 - et Appl. Opt. 21 (1982) 21.
57. M.L. THEYE, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1968).
58. P.B. JOHNSON et R.W. CHRISTY.
Phys. Rev. B 6 (1972) 4370.
59. F. CHAO, M. COSTA et H. TAIBI.
Résumés développés, 33rd meeting of International Society
of Electrochemistry, Lyon (1982), p. 102.
60. R.H. MULLER, dans la référence 29, p. 167-226.
61. R.M.A. AZZAM et N.M. BASHARA.
"Ellipsometry and polarized light", North-Holland,
Amsterdam (1977).
62. P.S. HAUGE, Surface Sci. 96 (1980) 108.
63. D.E. ASPNES et A.A. STUDNA, Appl. Opt. 14 (1975) 220.
64. F. CHAO et M. COSTA, J. de Chim. Phys. 78 (1981) 411.
65. F. CHAO et M. COSTA. Thin Solid Films 82 (1981) 3.
66. D.E. ASPNES. Surface Sci. 56 (1976) 161.
67. D.E. ASPNES, J. Physique (Paris) 44 C10 (1983) 3.
68. P. BECKMANN et A. SPIZZICHINO.
"The scattering of electromagnetic waves from rough
surfaces". Pergamon Press - Oxford (1963).
69. C.A. FENSTERMAKER et F.L. MCCRACKIN.
Surface Sci. 16 (1969) 85.
70. D.E. ASPNES, J.B. THEETEN et F. HOTTIER.
Phys. Rev. B 20 (1979) 3292.
71. I. OHLIDAL, F. LUKES et K. NAVRATIL.
J. Physique (Paris) 38 C5 (1977) 77.

72. S.N. JASPERSON et S.E. SCHNATTERLY.
Phys. Rev. 188 (1969) 759.
73. O. HUNDERI, Surface Sci. 96 (1980) 1.
74. A.F.S. PENNA, JAGDEEP SHAH, A.E. DIGIOVANNI, A.Y. CHO et
A.C. GOSSARD.
Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 591.
75. P. CHARPENTIER, F. LEPOUTRE et L. BERTRAND.
J. Appl. Phys., 53 (1982) 608.
76. G. ROUSSET et F. LEPOUTRE.
Rev. Phys. Appl. 17 (1982) 201.
77. L.L. KAZMERSKI, F.R. WHITE et G.K. MORGAN.
Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 268.
78. R.A. MICKELSEN et W.S. CHEN.
Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 371.
79. R.A. MICKELSEN et W.S. CHEN.
Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf. IEEE, New
York (1983) 781-785.

L.L. KAZMERSKI et S. WAGNER dans "Current Topics in
Photovoltaics", Vol 1, ed. T.J. COUTTS et J.D. MEAKIN,
Academic Press, New York (1985) Chap. 2.
80. L.L. KAZMERSKI, M. HALLERDT, P.J. IRELAND, R.A. MICKELSEN
et W.S. CHEN.
J. Vac. Sci. Techno. A, 1 (1983) 395.
81. Y.W. CHEN, D. CAHEN, R. NOUFI et J.A. TURNER.
Sol. Cells (1985).
82. D. DEBARRE, A.C. BOCCARA et D. FOURNIER.
Appl. Opt. 20 (1981) 4281.
83. R. NOUFI, R. AXTON, C. HERRINGTON et S.K. DEB.
Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 668.
84. J.I. PANKOVE, "Optical Processes in Semiconductors", Dover,
New York (1971).

G. HARBEKE "Optical properties of Semiconductors" dans
"Optical properties of solids", ed. F. ABELES, North-
Holland, Amsterdam (1972) Chap. 2.
85. W. HOERIG, H. NEUMANN, H. SOBOTTA, B. SCHUMANN et G. KUHN.
Thin Solid Films 48 (1978) 67.
86. F. BONHOURE, F. DAGOURY, D. VIGNER et R. LESUEUR.
Vide, Couches minces 207 (1981) 541.
87. G. SALVIATI et D. SEURET.
Thin Solid Films 104 (1983) L 75.

88. L.Y. SUN, L.L. KAZMERSKI, A.H. CLARK, P.J. IRELAND et D.W. MORTON.
J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 265.
89. C. RINCON, J. GONZALEZ et G. SANCHEZ-PEREZ.
Phys. Stat. Sol. B 108 (1981) K 19.
90. W. HOERIG, H. NEUMANN, H.J. HOEBLER et G. KUHN.
Phys. Stat. Sol. B 80 (1977) K 21.
91. J.L. SHAY, B. TELL, H.M. KASPER et L.M. SCHIAVONE.
Phys. Rev. B 7 (1973) 4485.
92. C. RINCON, J. GONZALEZ et G. SANCHEZ-PEREZ.
Phys. Stat. Sol. B 117 1983 K 123.
93. H. GERISCHER.
Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem. 58 (1975) 263.
94. W.W. GARTNER. Phys. Rev. 116 (1959) 84.
95. P. LEMASSON, A. ETCHEBERRY et J. GAUTRON.
Electrochim. Acta 27 (1982) 607.
96. J. REICHMAN. Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 574.
et 38 (1981) 251.
97. C.L. JOHNSON, S. WAGNER et K.J. BACHMANN.
J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 264.
98. O. BENCHIKH, D. FOURNIER, A.C. BOCCARA et J. TEIXEIRA.
J. Physique (Paris) 46 (1985) 727.
99. P.K. KUO, L.J. INGLEHART, E.D. SENDLER, M.J. LIN, L.D. FAVRO et R.L. THOMAS dans "Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation". Ed. D.O. THOMPSON et D. CHIMENTI. Vol. 5, Plenum, New York (1984).

P.K. KUO, E.D. SENDLER, L.D. FAVRO et R.L. THOMAS.
Can J. Phys. 64 (1986) 1168.
100. R.T. SWIMM. Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 955.
101. A. LACHAINE et P. POULET.
Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 953.
102. A.C. TAM et B. SULLIVAN.
Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 333.

W.P. LEUNG et A.C. TAM. Opt. Lett. 9 (1984) 93.
103. C.E. YEACK, R.L. MELCHER et S.S. JHA.
J. Appl. Phys. 53 (1982) 3947.
104. H. COUFAL et P. HEFFERLE.
Can. J. Phys. 64 (1986) 1200.

105. J. OPSAL, A. ROSENGWAIG et D.L. WILLENBORG.
Appl. Opt. 22 (1983) 3169.
106. Handbook of Chemistry and Physics, ed. R.C. WEAST,
Chemical Rubber Company, Cleveland, OH (1971).
107. K.J. BACHMANN, F.S.L. HSU, F.A. THIEL et H.M. KASPER.
J. Electron. Mater. 6 (1977) 431.
108. PAMPLIN. Progr. Cryst. Growth Charact. 1 (1979) 331.
109. L.A. MAKOVETSKAYA, N.N. BELEVICH, I.V. BODHAR,
S.A. GRUTO et E.P. YAROSKEVICH.
Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 20 (1984) 322.
110. N. YACOUBI. Thèse de doctorat d'Etat, Montpellier (1986).
111. H. FUJIMORI, Y. ASAKUDA, K. SUZUKI et S. UCHIDA.
Jpn J. Appl. Phys. 26 (1987) 1759.
112. K. DRISS-KHODJA, A. GHEORGHIU et M.L. THEYE.
Opt. Comm. 55 (1985) 169.
113. R.G. BUCKLEY et D. BEAGLEHOLE.
Appl. Opt. 16 (1977) 2495.
114. G.D. CODY dans "Semiconductors and semimetals", vol. 21B
ed. J.I. PANKOVE, Academic Press, New York (1984) 11.
115. L. LANDAU et E. LIFCHITZ. "Electrodynamics of continuous
media". Course of theoretical physics, vol. 8, Pergamon
Press, Oxford (1959).

RESUME :

Lorsqu'un échantillon absorbant est irradié par un flux lumineux variant dans le temps, le suivi de la distribution spatio-temporelle de la température permet de caractériser optiquement, thermiquement ou géométriquement l'échantillon. Parmi les méthodes photothermiques, la détection mirage nous a permis de résoudre, grâce à sa très grande sensibilité, des problèmes physiques variés touchant à l'étude des surfaces, des interfaces et des films minces : détection in situ d'un dépôt métallique sur une électrode rugueuse avec une sensibilité d'une fraction de couche monoatomique, analyse et modélisation des effets de rugosité pour des surfaces métalliques, caractérisation optique et thermique de films minces semiconducteurs et mise en évidence d'une absorption de surface.

MOTS CLES :

Méthodes photothermiques, Détection mirage, Diffusion thermique, Electrochimie interfaciale, Rugosité, Films minces semiconducteurs.