



***Caractérisation de couches minces et nanostructurées par spectroscopie infrarouge***

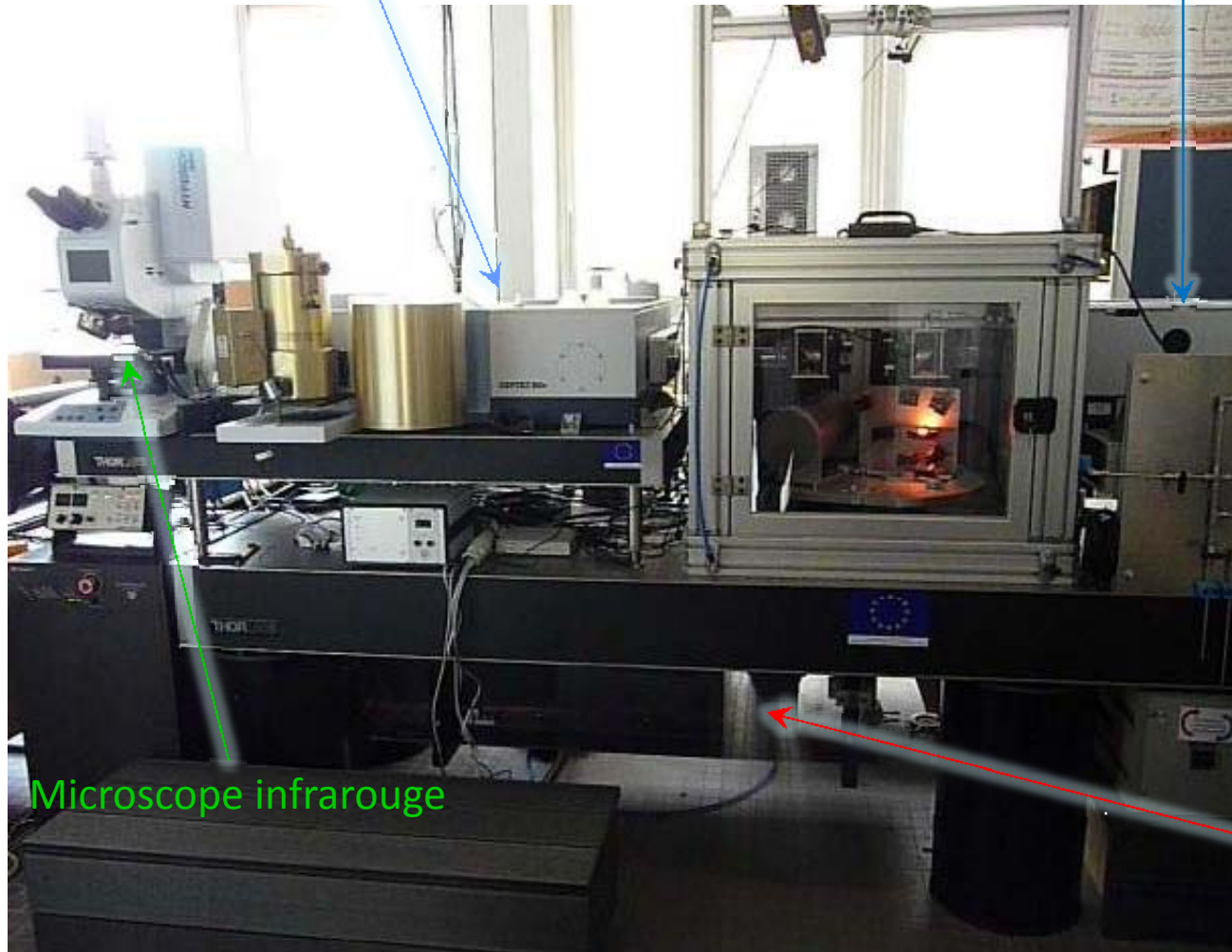
***Domingos De Sousa Meneses, Leire del Campo, Patrick Echegut,  
Abdelkrim Naas, Esidor Ntsoenzok, Yura Yuzyuk,  
Agnès Traverse, Jonder Moraes, Maria C. M. Alves***

*Université d'Orléans – Polytech Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans  
CNRS – CEMHTI, 1D, avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans*

## Mesure des grandeurs expérimentales

BRUKER Vertex 80v et Vertex 70

Gamme spectrale :  $[40-20\ 000\ \text{cm}^{-1}]$  ( $250-0.5\ \mu\text{m}$ )

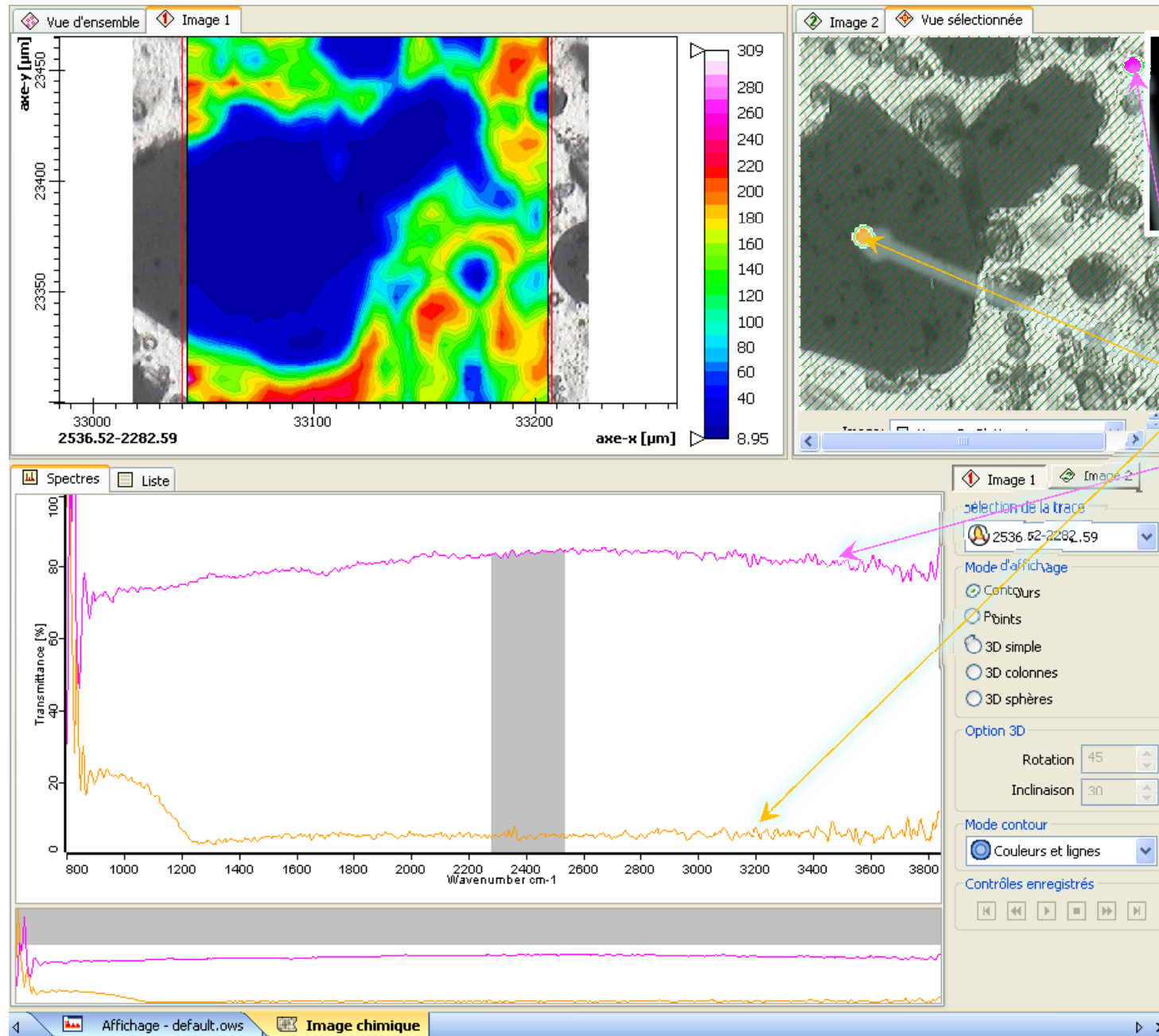


Réflexion  
Transmission  
Émission

Microscope infrarouge

Laser CO<sub>2</sub> (500W)  
[400 - 2 500 K]

# Mesure des grandeurs expérimentales – Microscope infrarouge



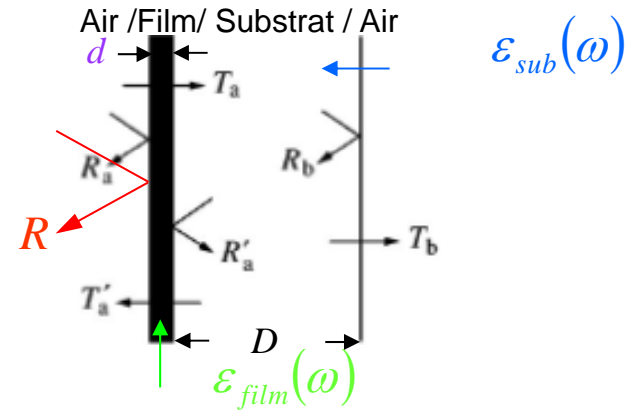
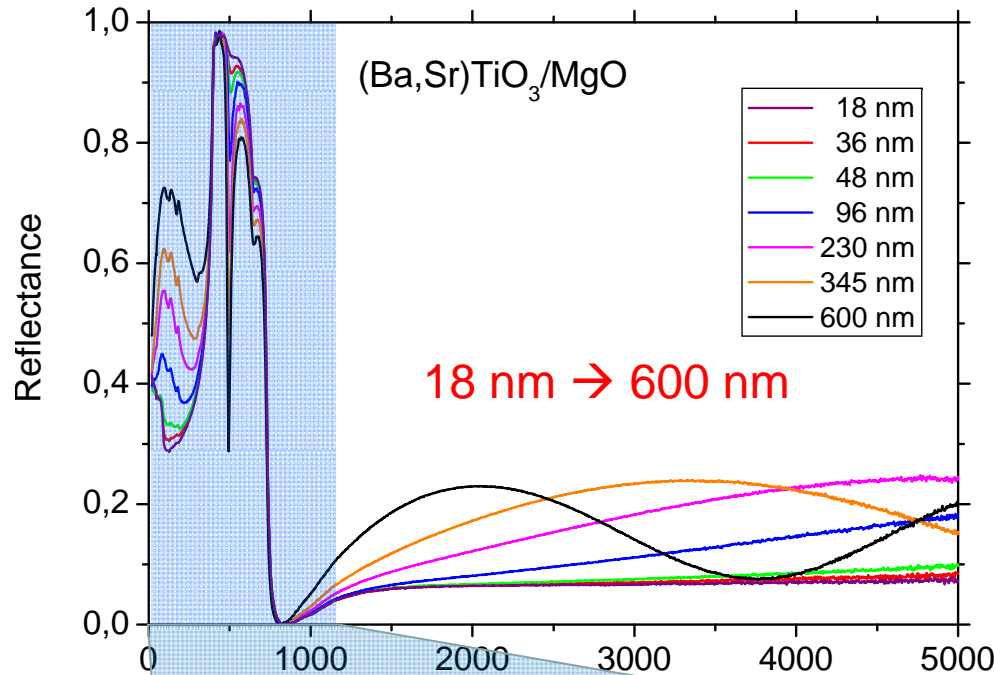
Dépôt de platine partiellement arraché sur un substrat en verre

Détecteur FPA 64x64 pixels

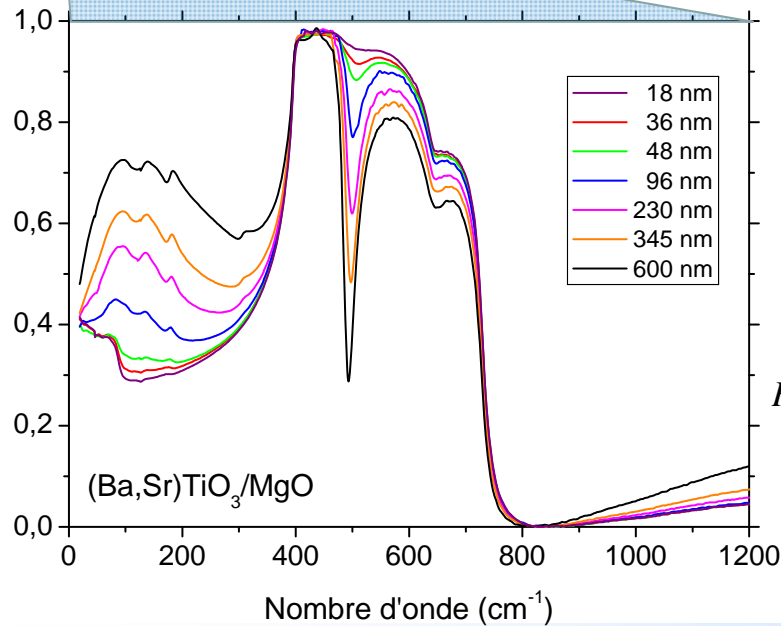
Verre

Platine

# Couches minces – Titanate de baryum et de strontium déposé sur MgO



Modèles de fonction diélectrique:  $\epsilon_{film}(\omega)$ ,  $\epsilon_{sub}(\omega)$



Reflectance

$$R(\omega; \epsilon_{film}, d, \epsilon_{sub}, D) = R_a + \frac{T'_a R_b T_a e^{-8\pi \text{imag}(\sqrt{\epsilon_{sub}})\omega D}}{1 - R'_a R_b e^{-8\pi \text{imag}(\sqrt{\epsilon_{sub}})\omega D}}$$

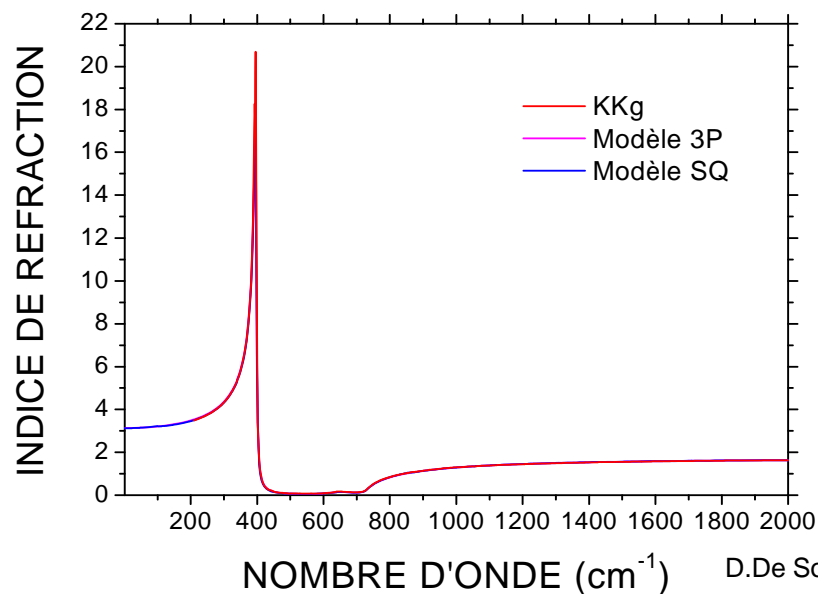
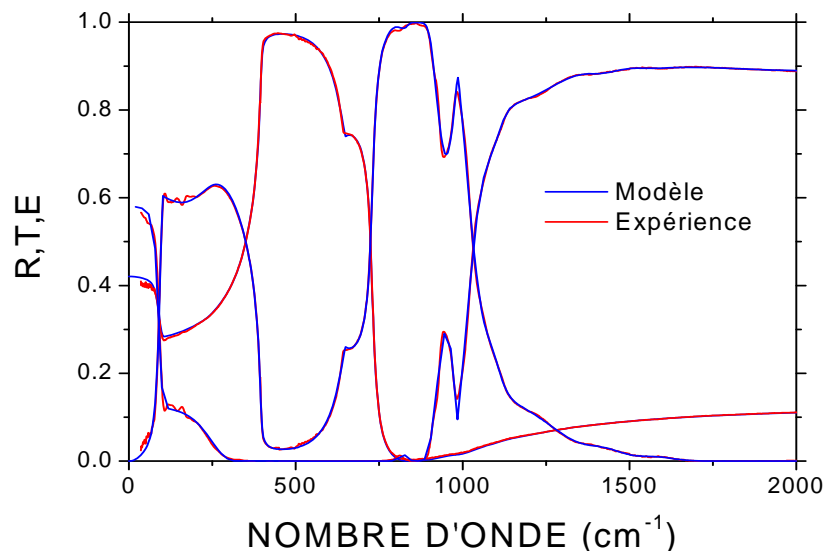
$$\vdots$$

$$R_a = \frac{\left( (1 - \sqrt{\epsilon_{film}})(\sqrt{\epsilon_{film}} + \sqrt{\epsilon_{sub}}) + (1 + \sqrt{\epsilon_{film}})(\sqrt{\epsilon_{film}} - \sqrt{\epsilon_{sub}}) e^{-4i\pi \text{real}(\sqrt{\epsilon_{film}})\omega d} \right)^2}{\left( (1 + \sqrt{\epsilon_{film}})(\sqrt{\epsilon_{film}} + \sqrt{\epsilon_{sub}}) + (1 - \sqrt{\epsilon_{film}})(\sqrt{\epsilon_{film}} - \sqrt{\epsilon_{sub}}) e^{-4i\pi \text{real}(\sqrt{\epsilon_{film}})\omega d} \right)^2}$$

Songprakob et al. PRB 62 (2000) 4501

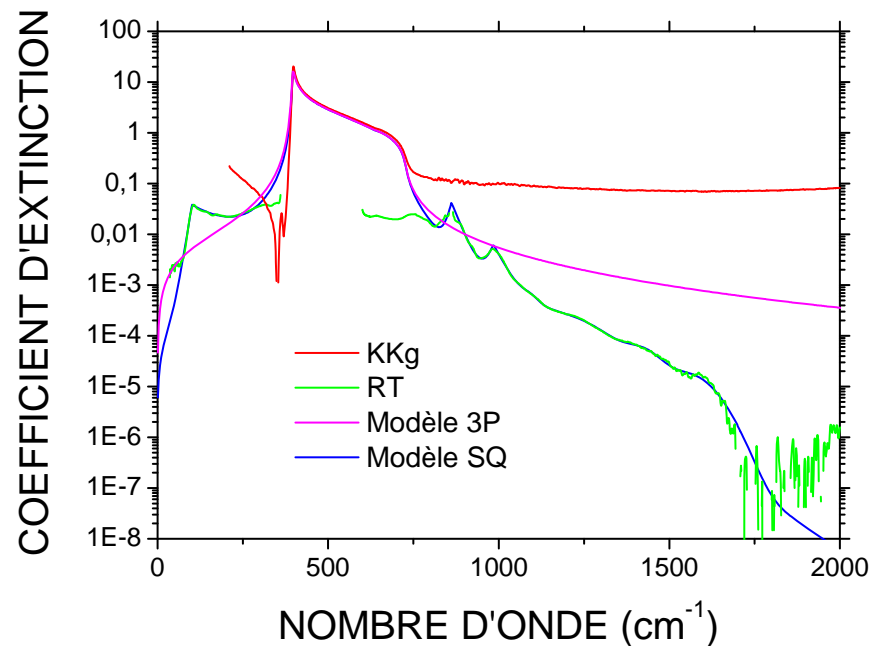
## Modèle de fonction diélectrique semi quantique

Simulation de la réponse du substrat (MgO)



$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon \omega^2(0)}{\omega^2(0) - \omega^2 - 2\omega(0)P(0; \omega)}$$

- + Simulation avec un seul phonon
- + Reproduction des spectres sur l'ensemble de la gamme spectrale
- + Information sur les processus multiphonons



D.De Sousa Meneses, J.F.Brun, P.Echegut, P.Simon Applied Spectroscopy 58 (2004) 969-974

## Modèle de fonction diélectrique semi quantique

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \Omega_j^2}{\Omega_j^2 - \omega^2 - 2\Omega_j \left( \sum_n \tilde{g}_n(\omega) + \sum_p \tilde{l}_p(\omega) \right)}$$

$\tilde{g}(\omega) = g^{kkg}(\omega) + ig(\omega)$   
 $\tilde{l}(\omega) = l^{kkg}(\omega) + il(\omega)$

Fonction gaussienne causalisée:

$$g(\omega) = A \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\gamma^2}\right) - A \exp\left(-\frac{(\omega + \omega_0)^2}{\gamma^2}\right)$$

$$g^{kkg}(\omega) = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \left[ D\left(\frac{\omega + \omega_0}{\gamma}\right) - D\left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma}\right) \right]$$

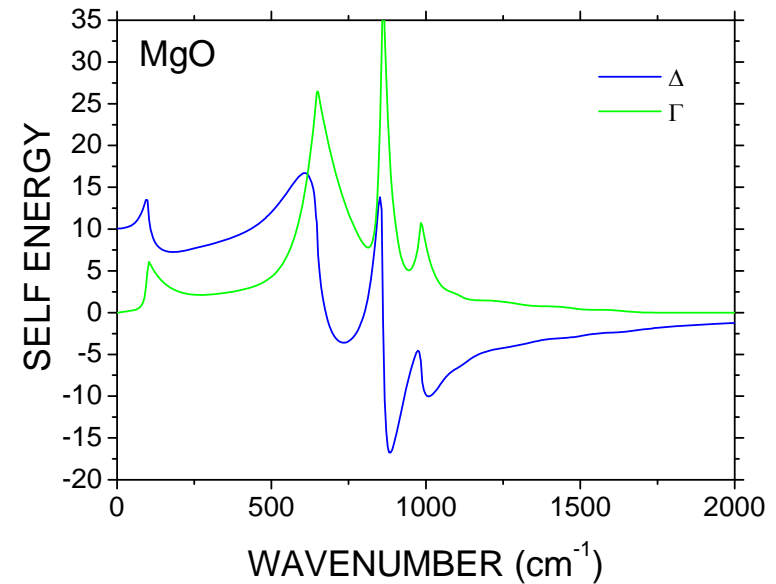
où  $D$  désigne l'intégrale de Dawson :  $D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt$

Distribution de Laplace généralisée:

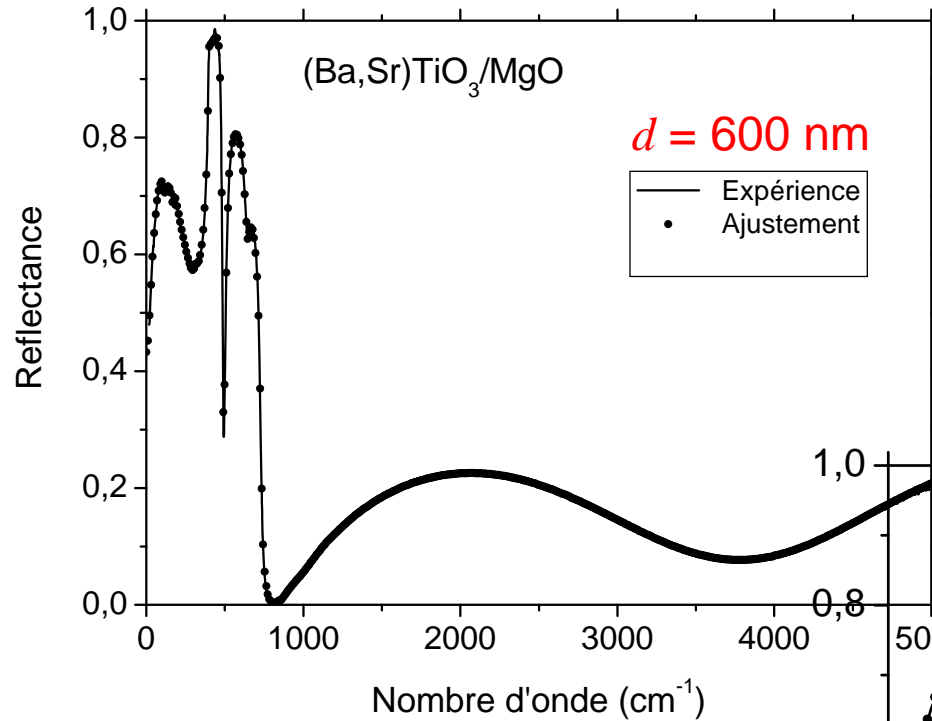
$$l(\omega) = \begin{cases} A \left[ \exp\left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma_l}\right) - \exp\left(-\frac{\omega + \omega_0}{\gamma_l}\right) \right] & 0 < \omega < \omega_0 \\ A \left[ \exp\left(\frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_r}\right) - \exp\left(-\frac{\omega + \omega_0}{\gamma_l}\right) \right] & \omega \geq \omega_0 \end{cases}$$

$$l^{kkg}(\omega) = \frac{A}{\pi} \left[ F\left(\frac{\omega + \omega_0}{\gamma_l}\right) + F\left(-\frac{\omega - \omega_0}{\gamma_l}\right) - F\left(-\frac{\omega_0 + \omega}{\gamma_r}\right) - F\left(-\frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_r}\right) \right]$$

$$F(x) = \exp(-x) Ei(x) \quad Ei(x) = \begin{cases} \int_{-\infty}^x \frac{\exp(t)}{t} dt & x > 0 \\ -\infty & x = 0 \\ -\int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(t)}{t} dt & x < 0 \end{cases}$$

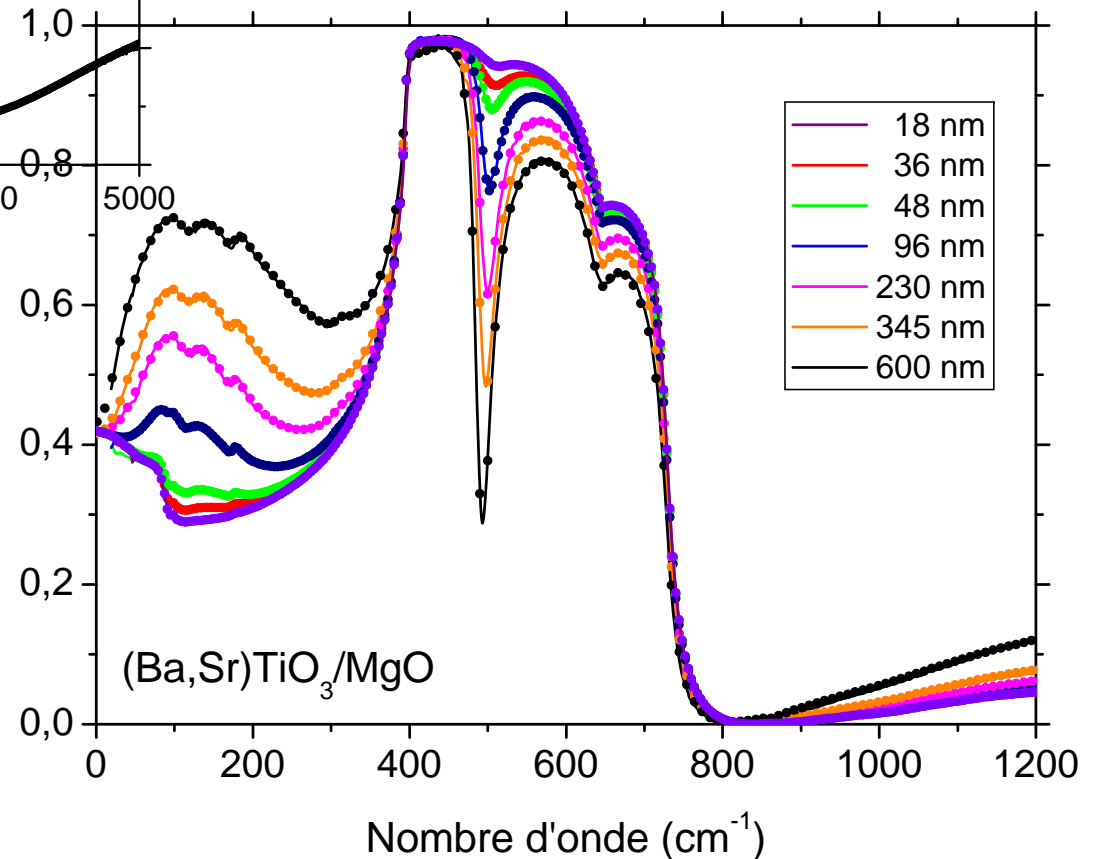


## Ajustement des spectres de réflexion

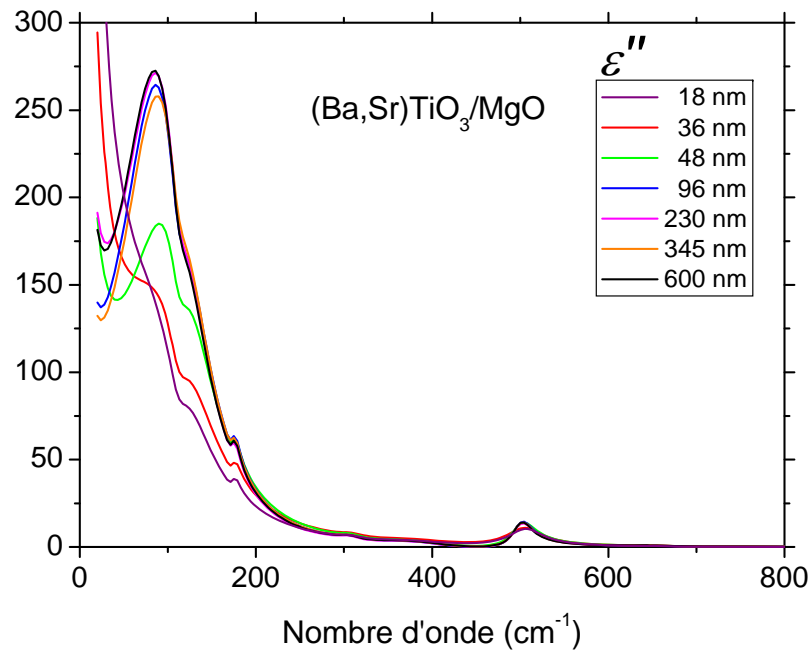
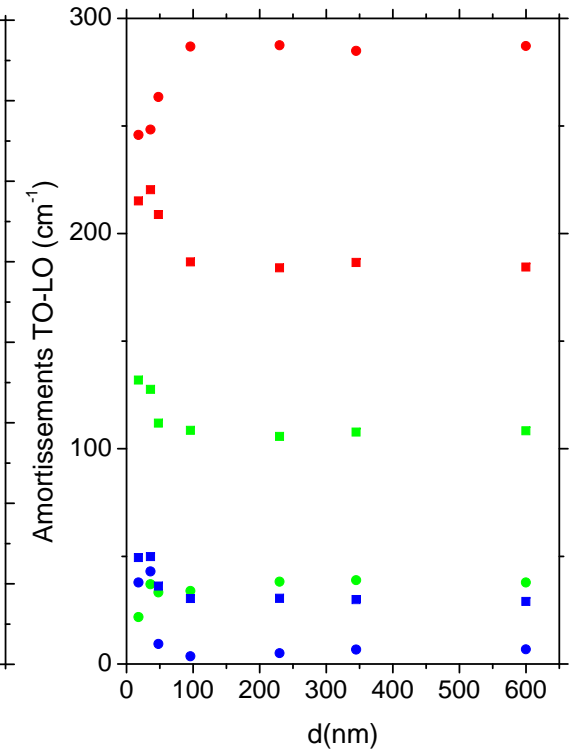
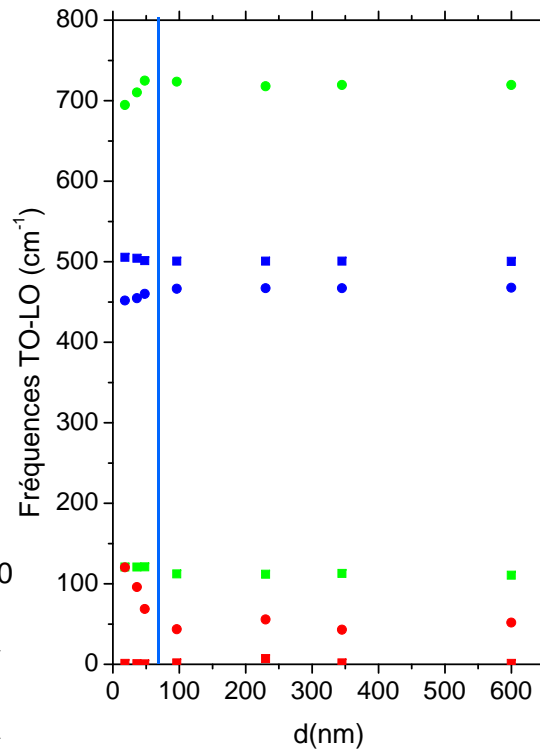
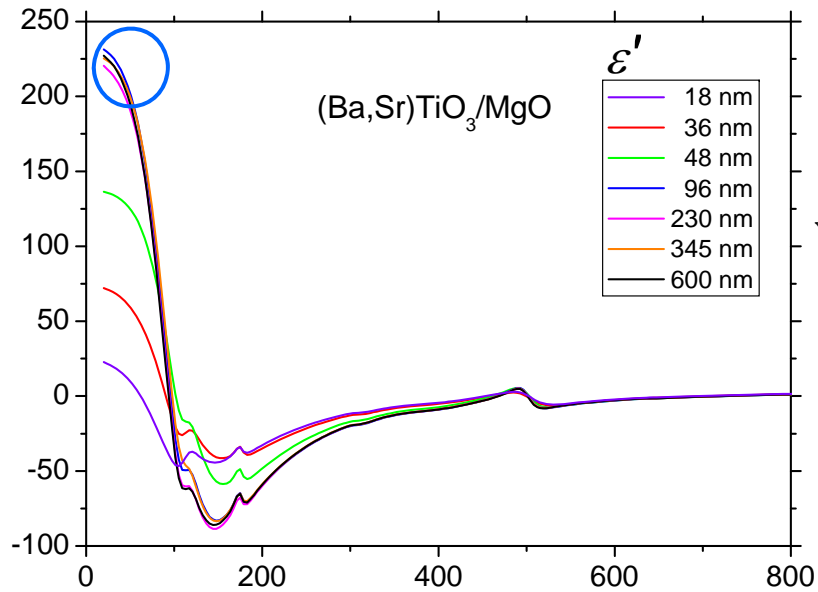


Réponse optique de la couche ajustée à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique à quatre paramètres:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_j \left( \frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega} \right)$$



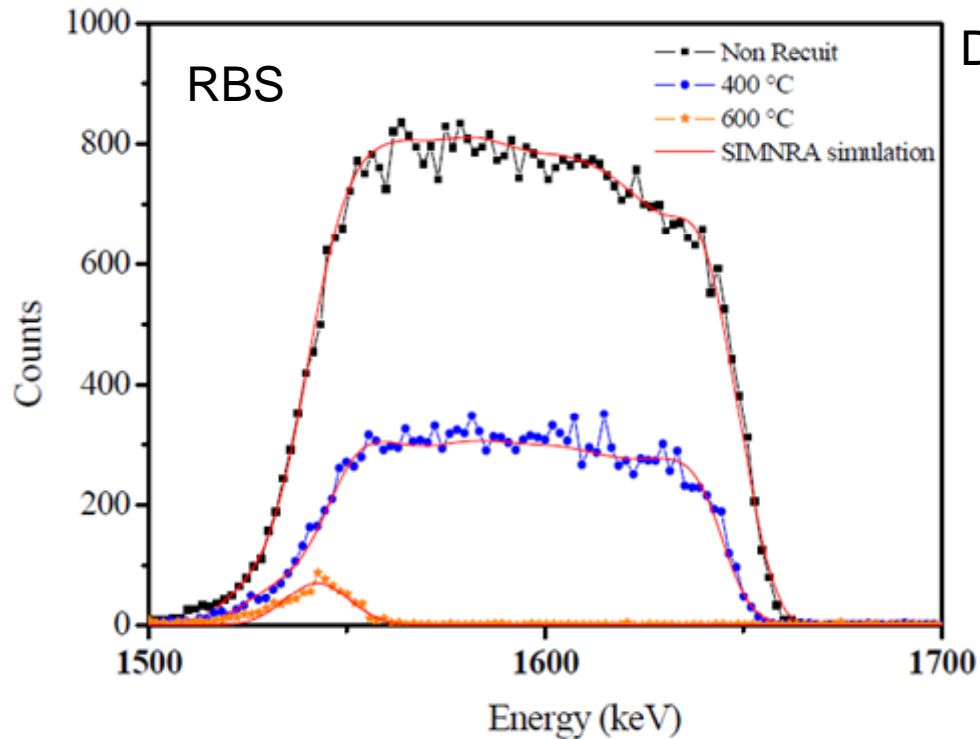
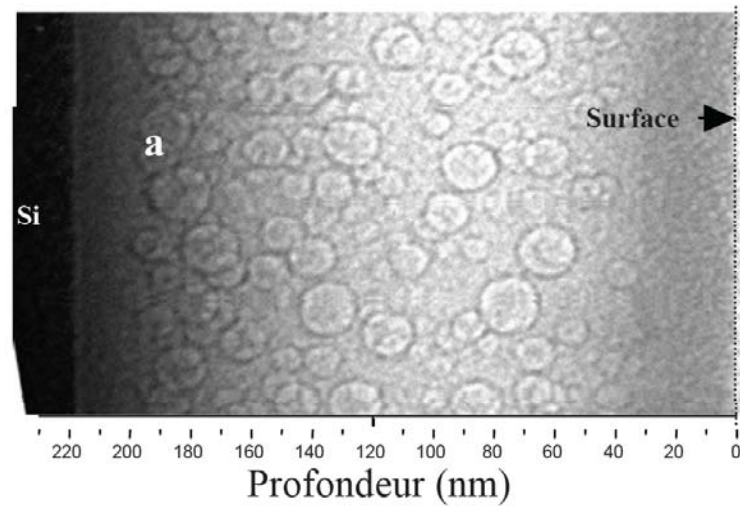
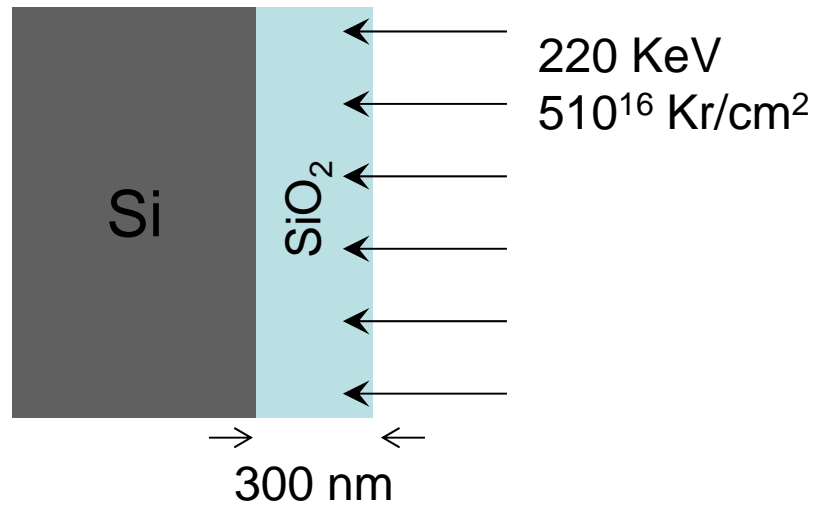
## Evolution des fonctions optiques en fonction de l'épaisseur de la couche



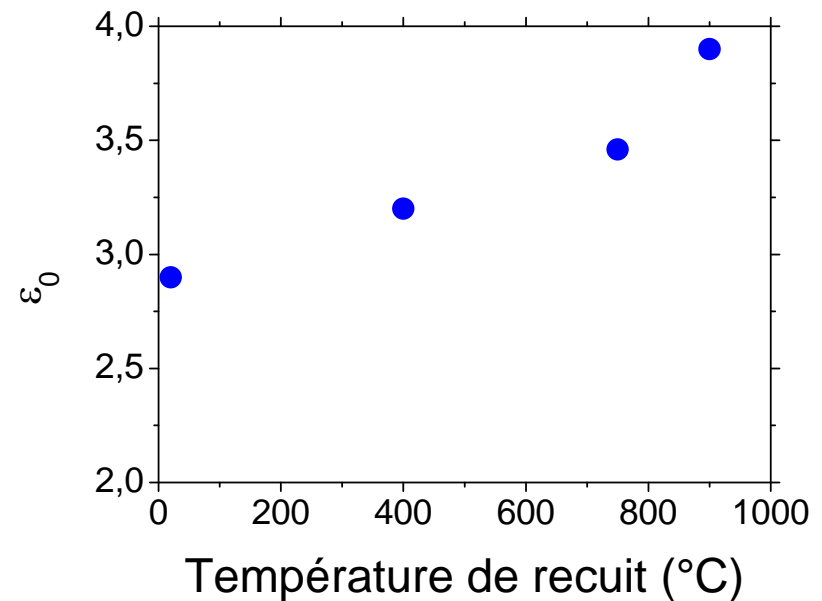
Forte évolution des propriétés optiques pour des épaisseurs de couche inférieures à 50 nm.



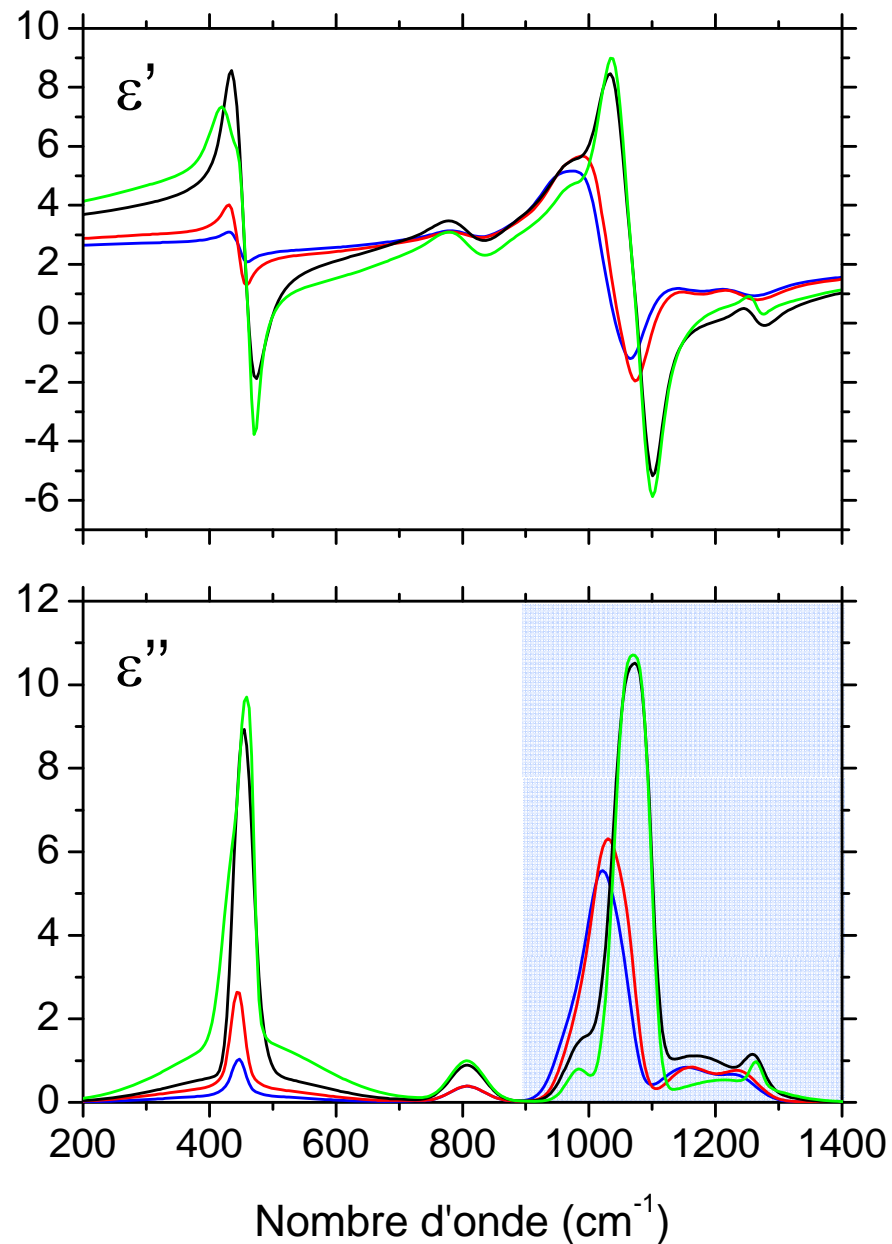
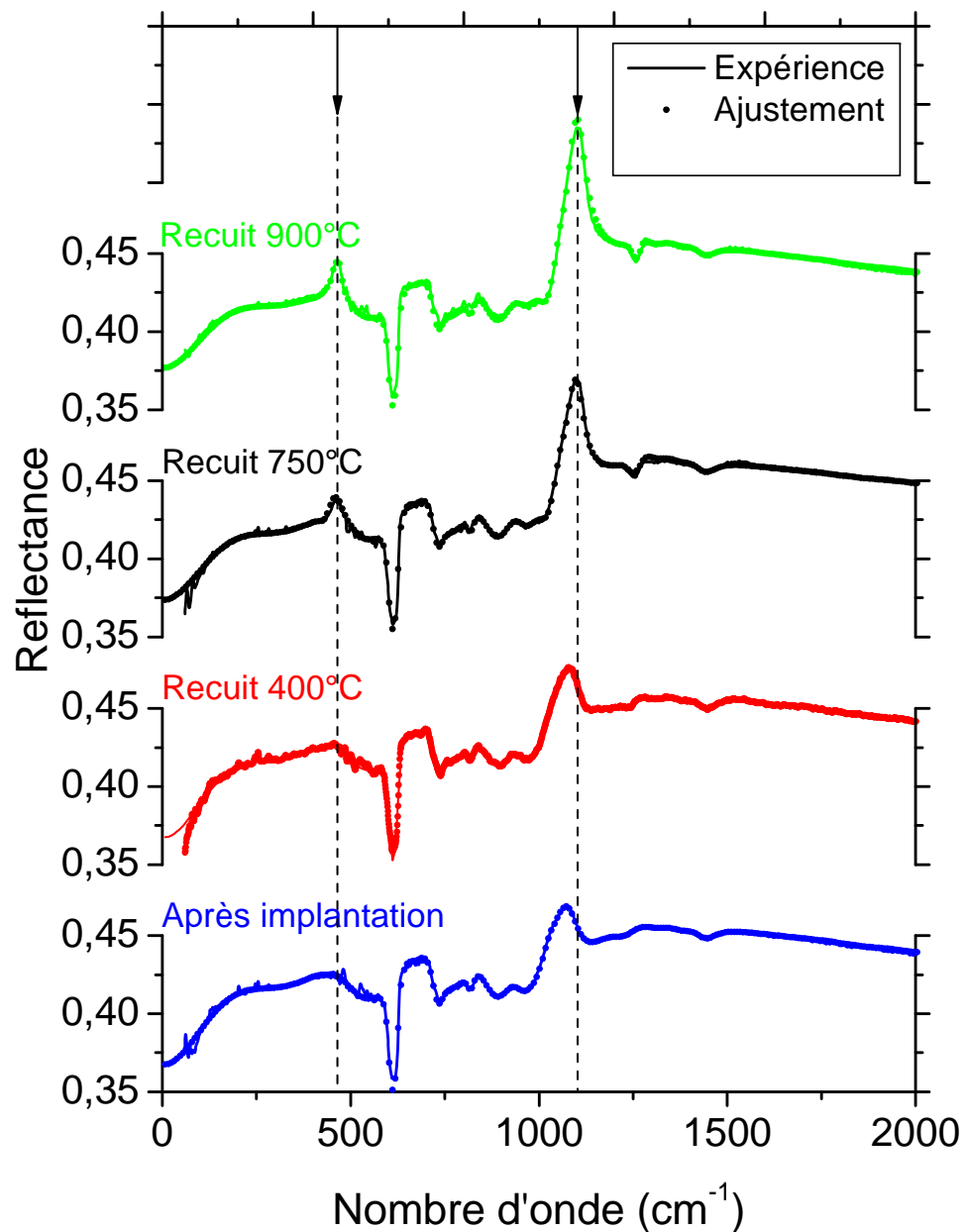
## Couches de silices à bas indices



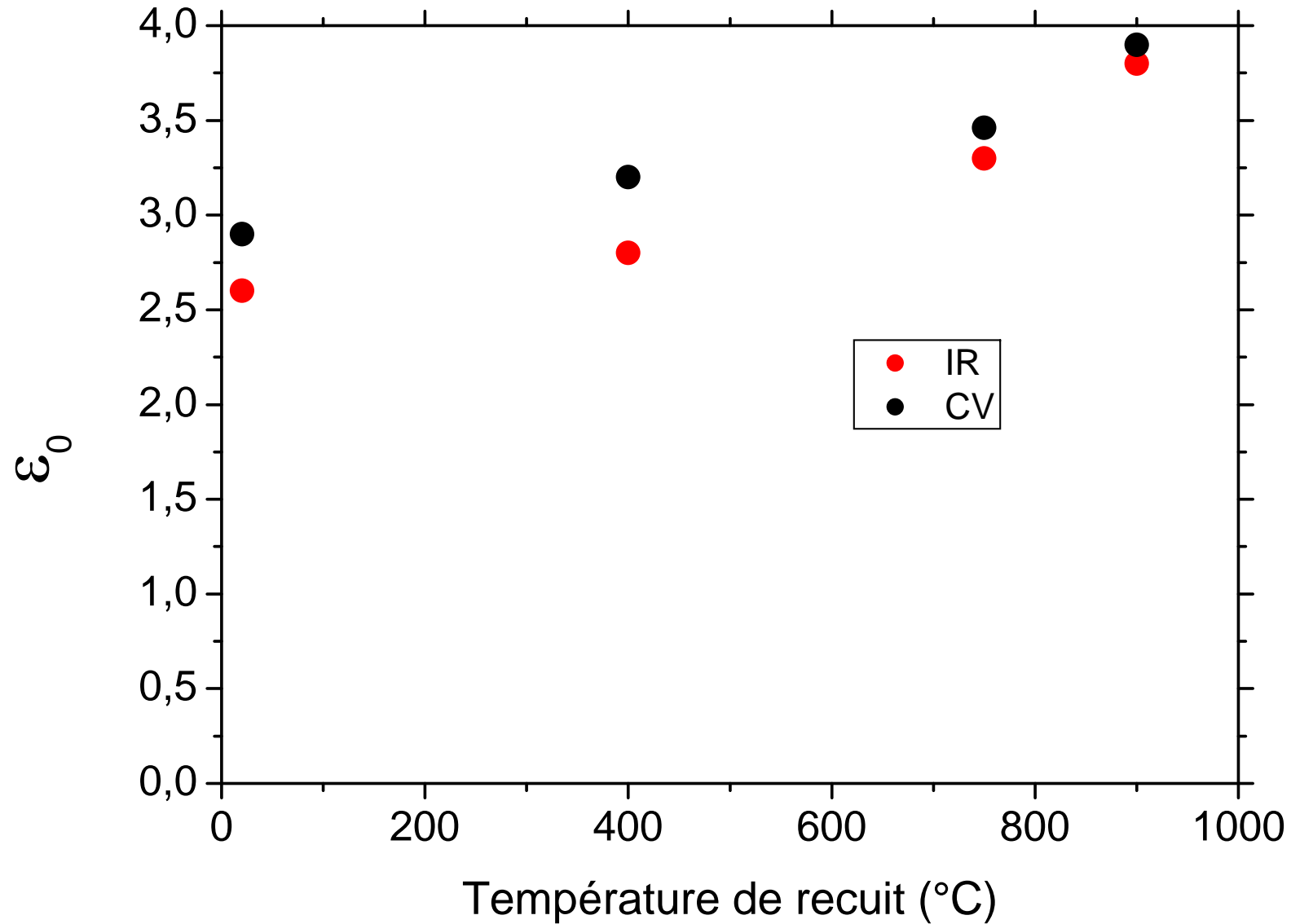
Distribution homogène de Kr dans la couche



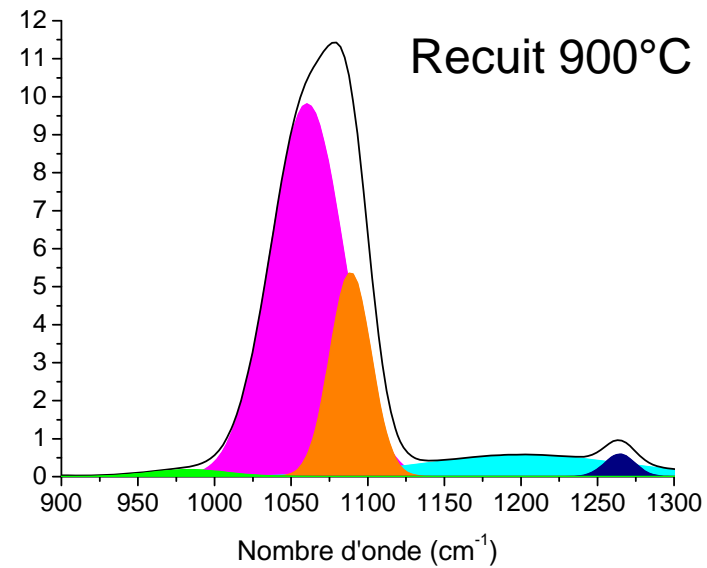
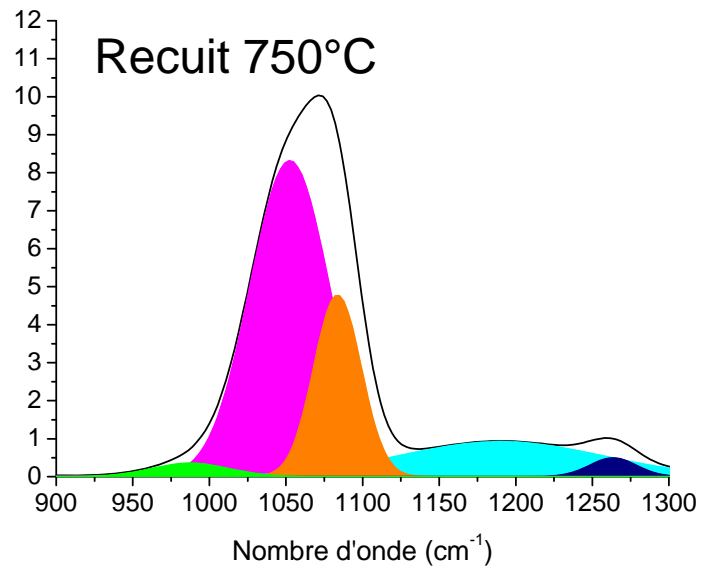
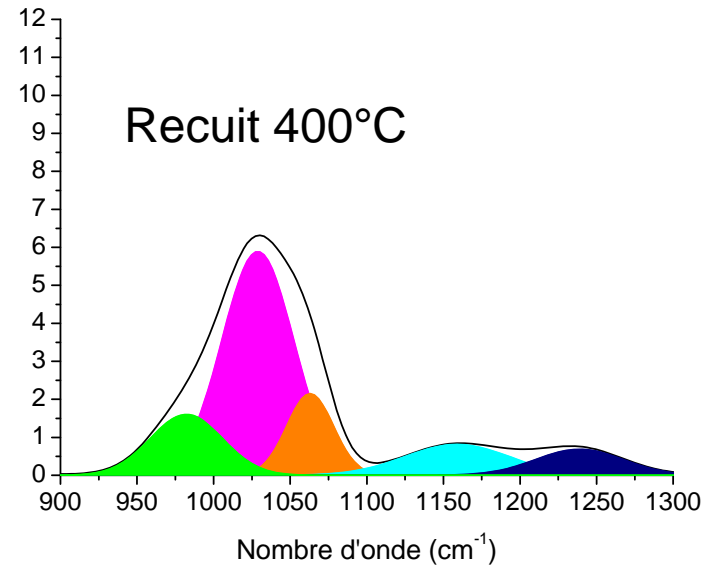
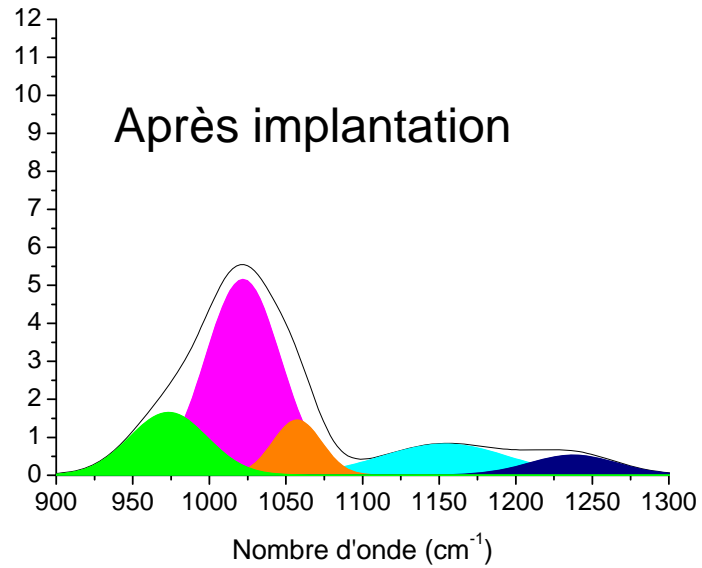
## Spectres de réflexion et ajustements



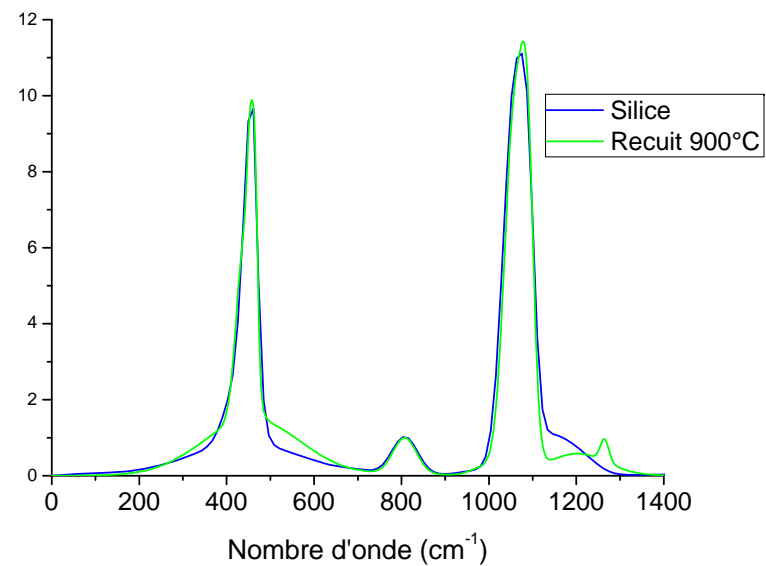
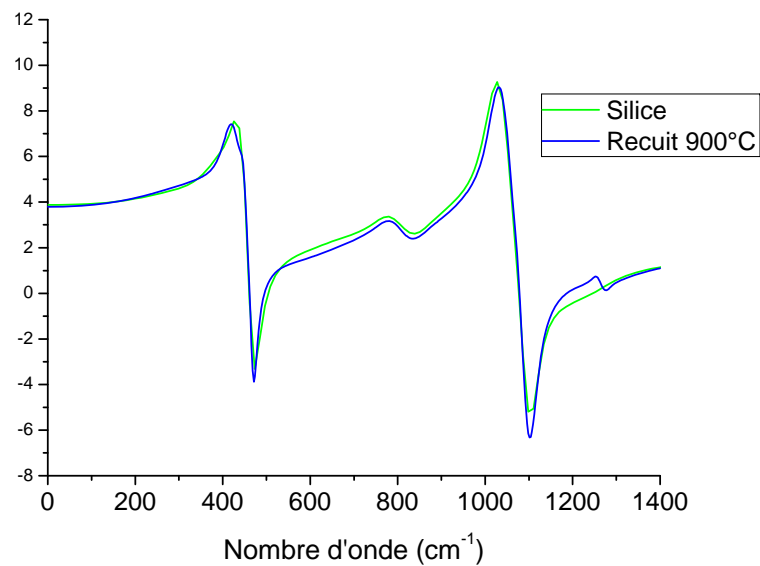
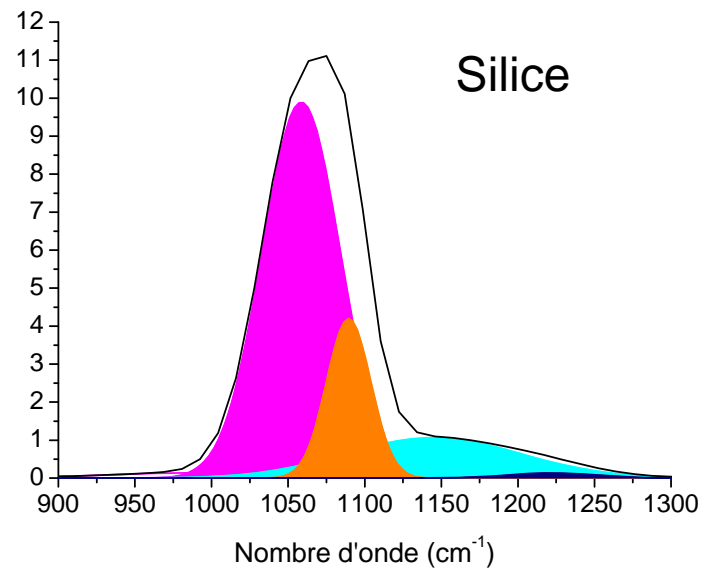
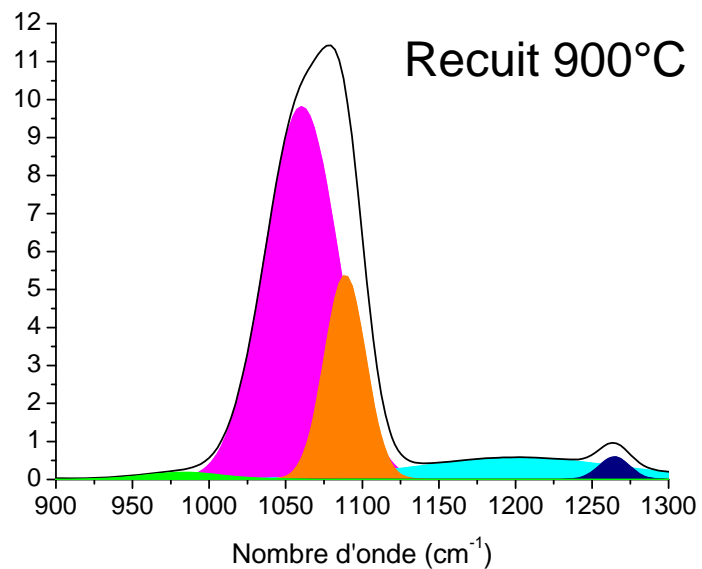
## Evolution de la constante diélectrique statique



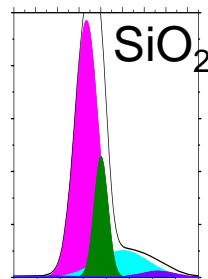
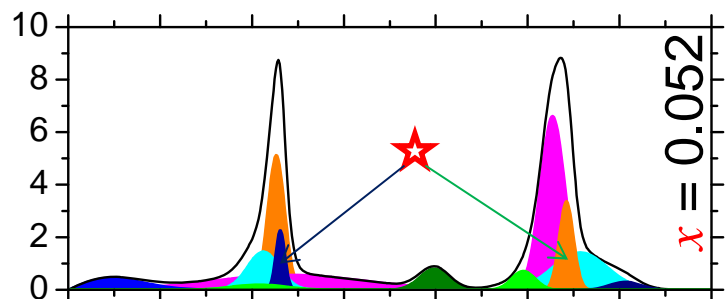
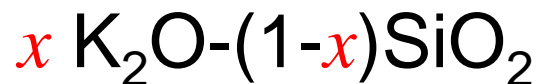
## Evolution des composantes en fonction de la température de recuit



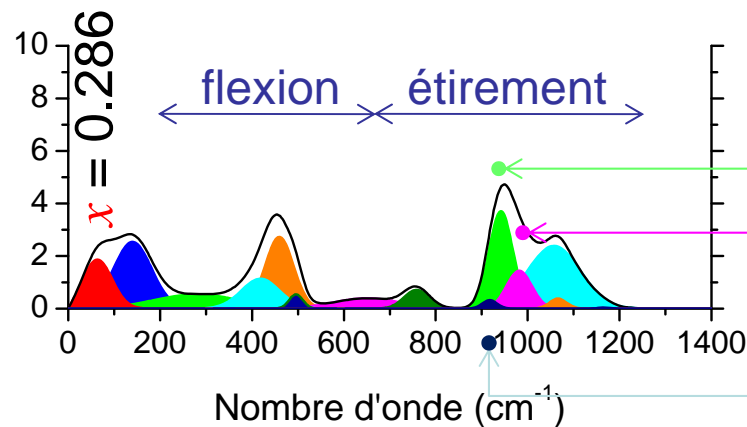
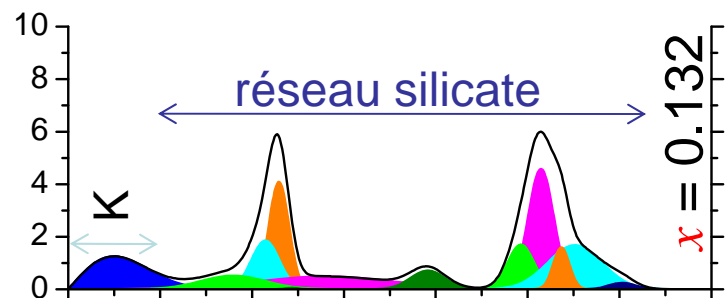
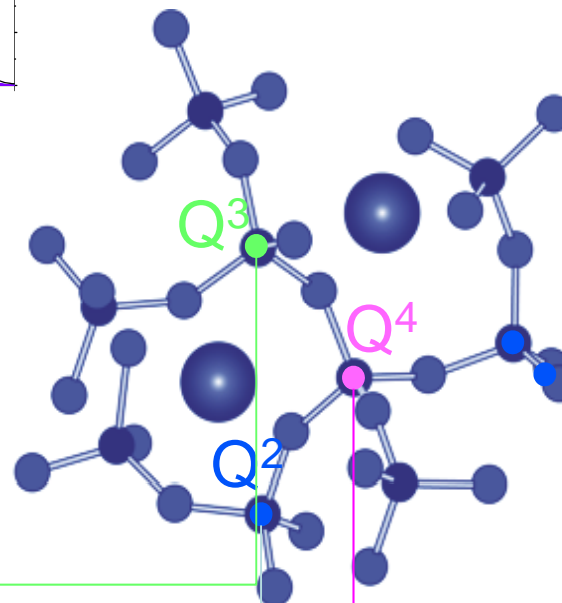
## Comparaison avec la silice



# Origine des composantes Gaussiennes dans les verres au potassium

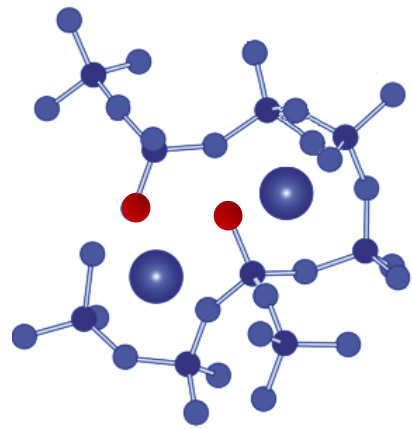


Espèces  $Q^n$  :  
Tétraèdres  $\text{SiO}_4$  avec n oxygènes pontants.

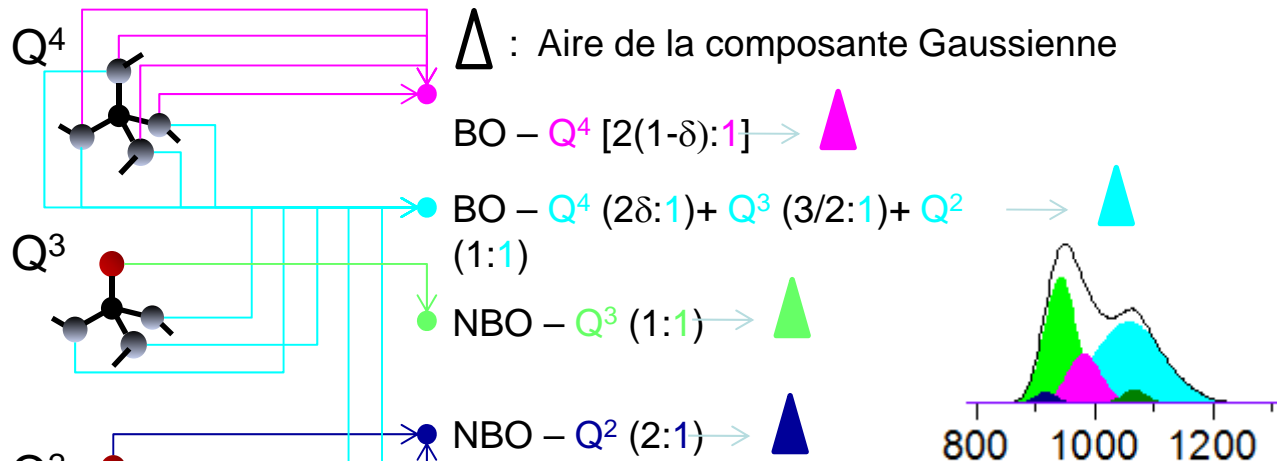


★ Signatures de l'existence d'un ordre à moyenne distance

# Evolution des espèces $Q^n$ dans les verres au potassium



- Oxygène pontant (BO)
- Oxygène non pontant (NBO)



$$A_{NBO}^{BO} = 0.8$$

Distribution des espèces  $Q^n$  :

$$p(Q^4) = \frac{\frac{1}{2(1-\delta)} \text{▲}}{\frac{1}{2(1-\delta)} \text{▲} + A_{NBO-Q^3}^{BO} \text{▲} + \frac{1}{2} A_{NBO-Q^2}^{BO} \text{▲}}$$

$$p(Q^3) = \frac{A_{NBO-Q^3}^{BO} \text{▲}}{\frac{1}{2(1-\delta)} \text{▲} + A_{NBO-Q^3}^{BO} \text{▲} + \frac{1}{2} A_{NBO-Q^2}^{BO} \text{▲}}$$

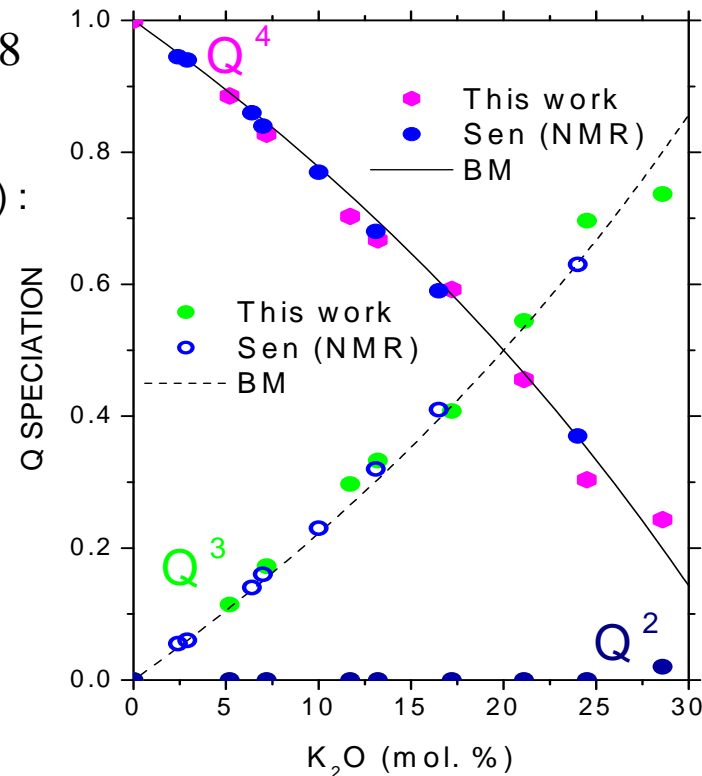
$$p(Q^2) = \frac{\frac{1}{2} A_{NBO-Q^2}^{BO} \text{▲}}{\frac{1}{2(1-\delta)} \text{▲} + A_{NBO-Q^3}^{BO} \text{▲} + \frac{1}{2} A_{NBO-Q^2}^{BO} \text{▲}}$$

Modèle binaire(BM) :

$$p(Q^4) = \frac{1-3x}{1-x}$$

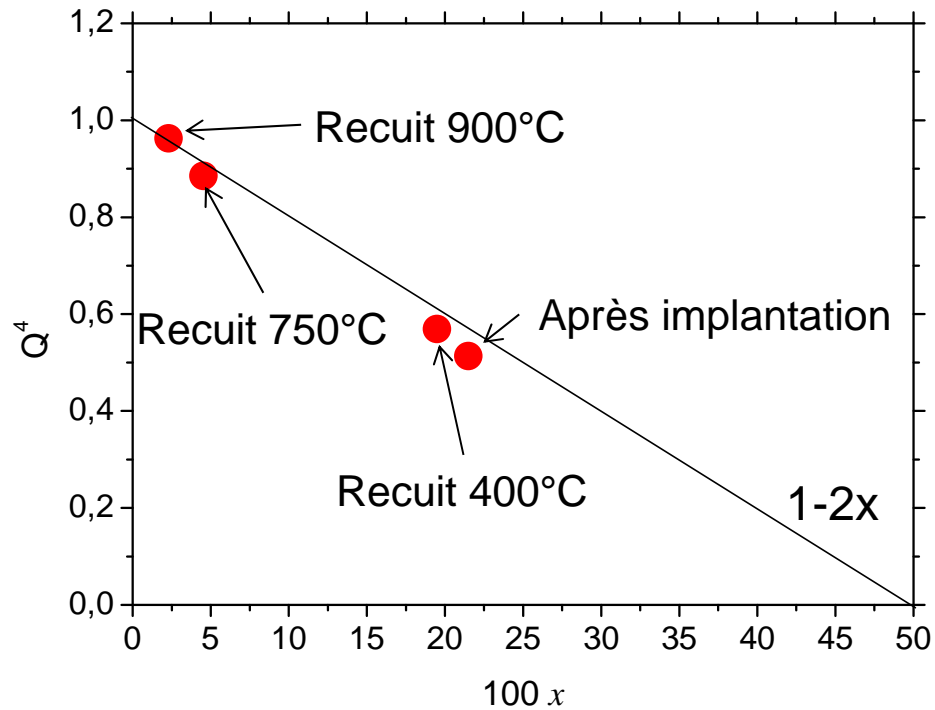
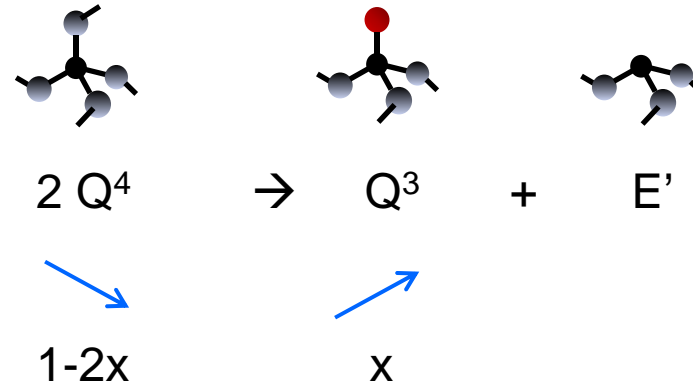
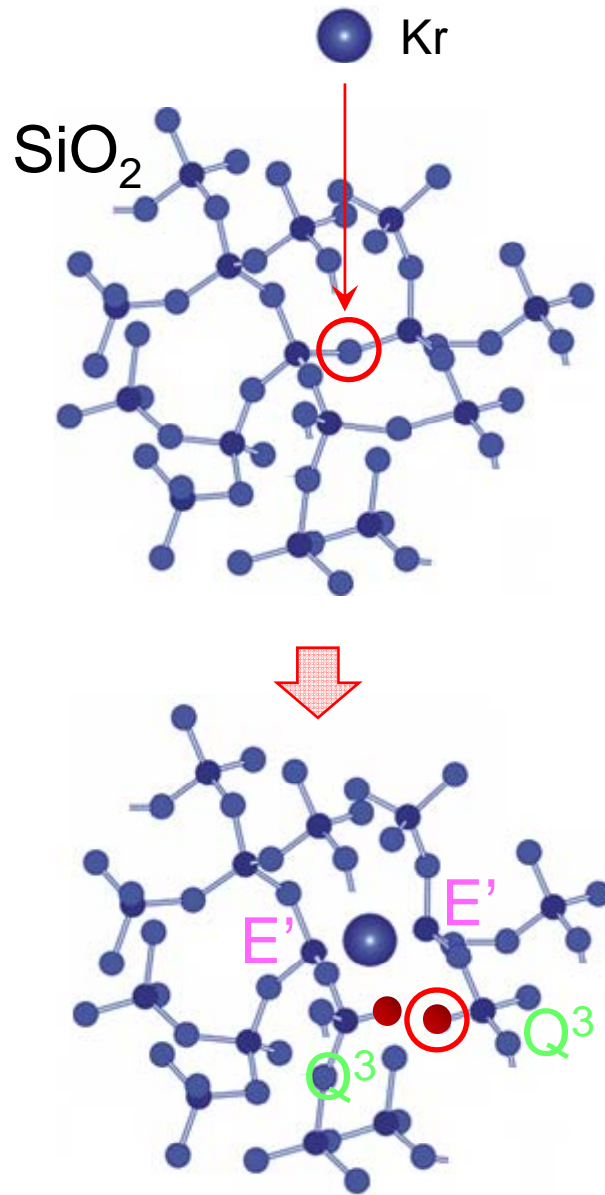
$$p(Q^3) = \frac{2x}{1-x}$$

$$p(Q^2) = 0$$



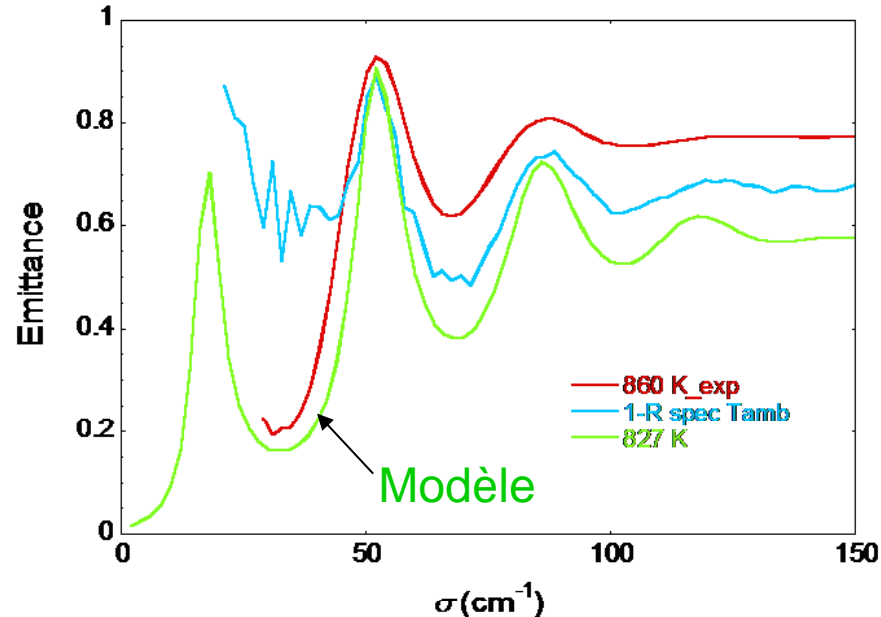
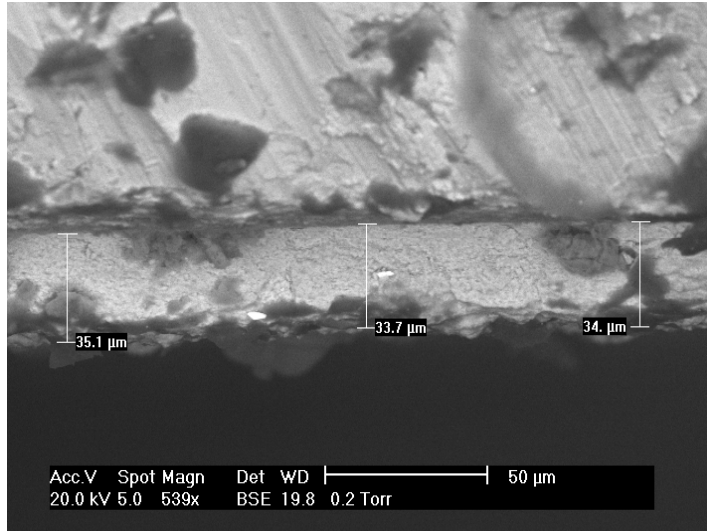
S. Sen et al. J. Non-Cryst. Solids 331 (2003) 100.

# Impact de l'implantation sur la structure de la couche





## Couche mince poreuse de zircone stabilisée



Fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_{eff}$  de la couche reproduite à l'aide du modèle de Bruggeman:

$$p \frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_{eff} + \frac{1}{3}(\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_{eff})} + (1-p) \frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_{eff} + \frac{1}{3}(\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_{eff})} = 0$$

$\tilde{\epsilon}_1$  et  $\tilde{\epsilon}_2 = 1$  représentent respectivement les fonctions diélectriques de la matrice (YSZ monocristallin) et des pores,  $p$  désigne la porosité de la couche.

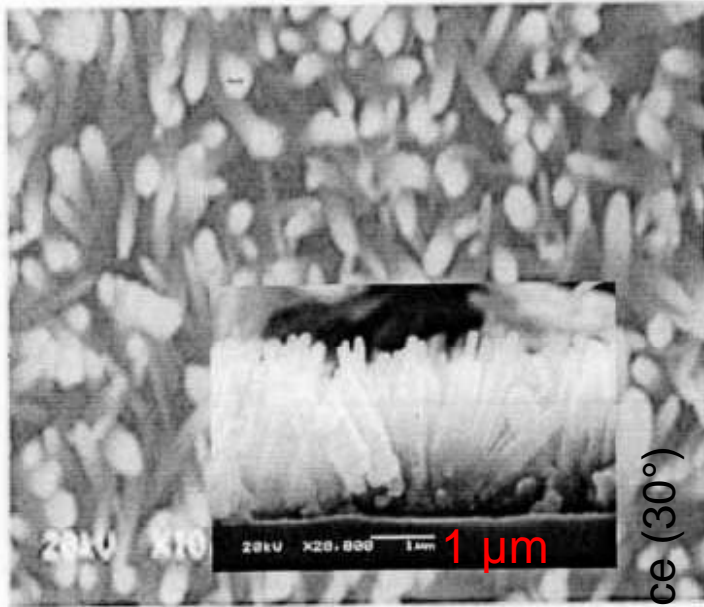
A partir de ce modèle, il est possible de calculer la réponse infrarouge de la couche déposée sur un substrat opaque. Le modèle comporte 2 paramètres ajustables, l'épaisseur de la couche et sa porosité.

Meilleur ajustement :  $d=32\mu m, p=16\%$

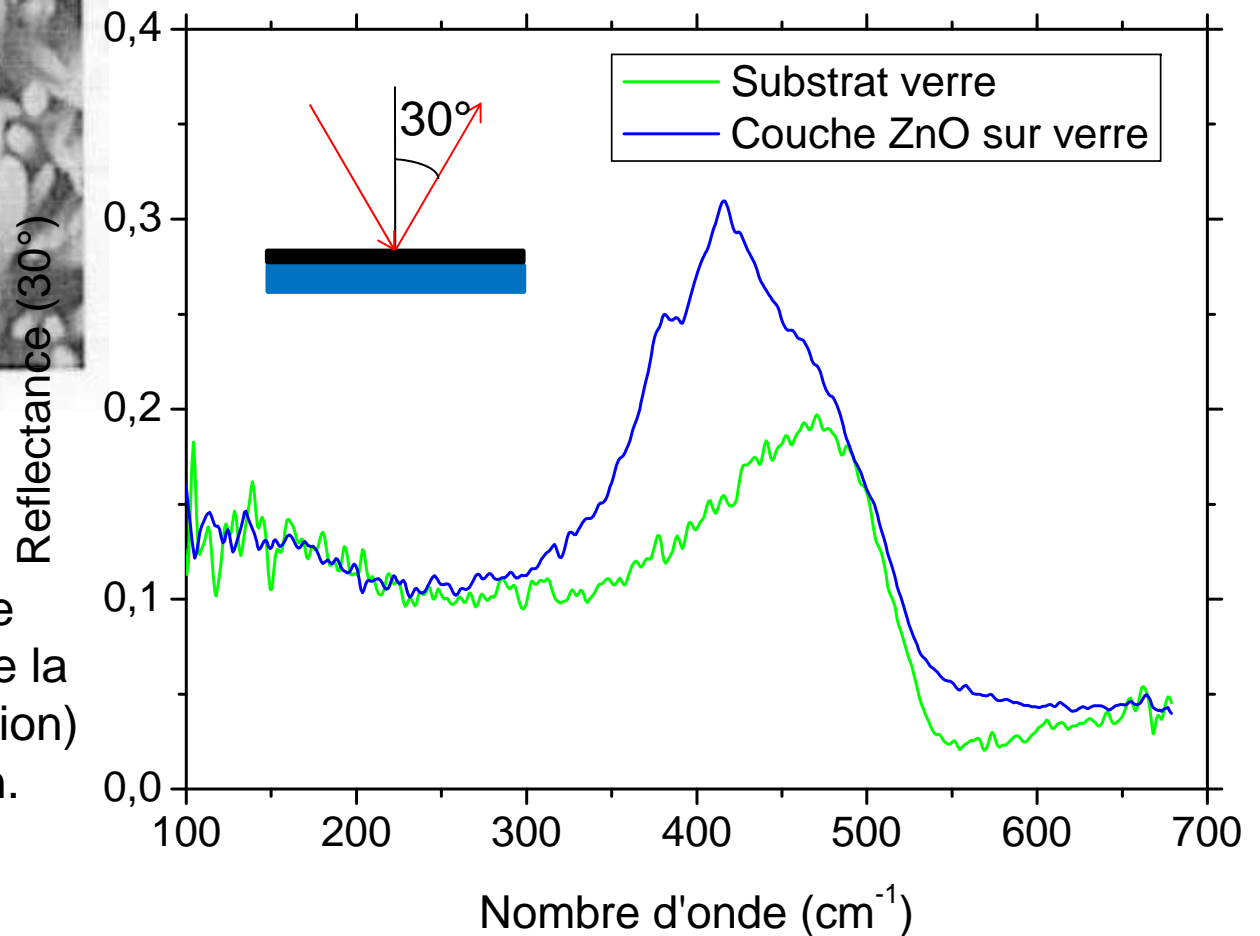
$p(USAXS)=14\%$

## Couche de ZnO texturée sur substrat en verre

### ZnO/Glass

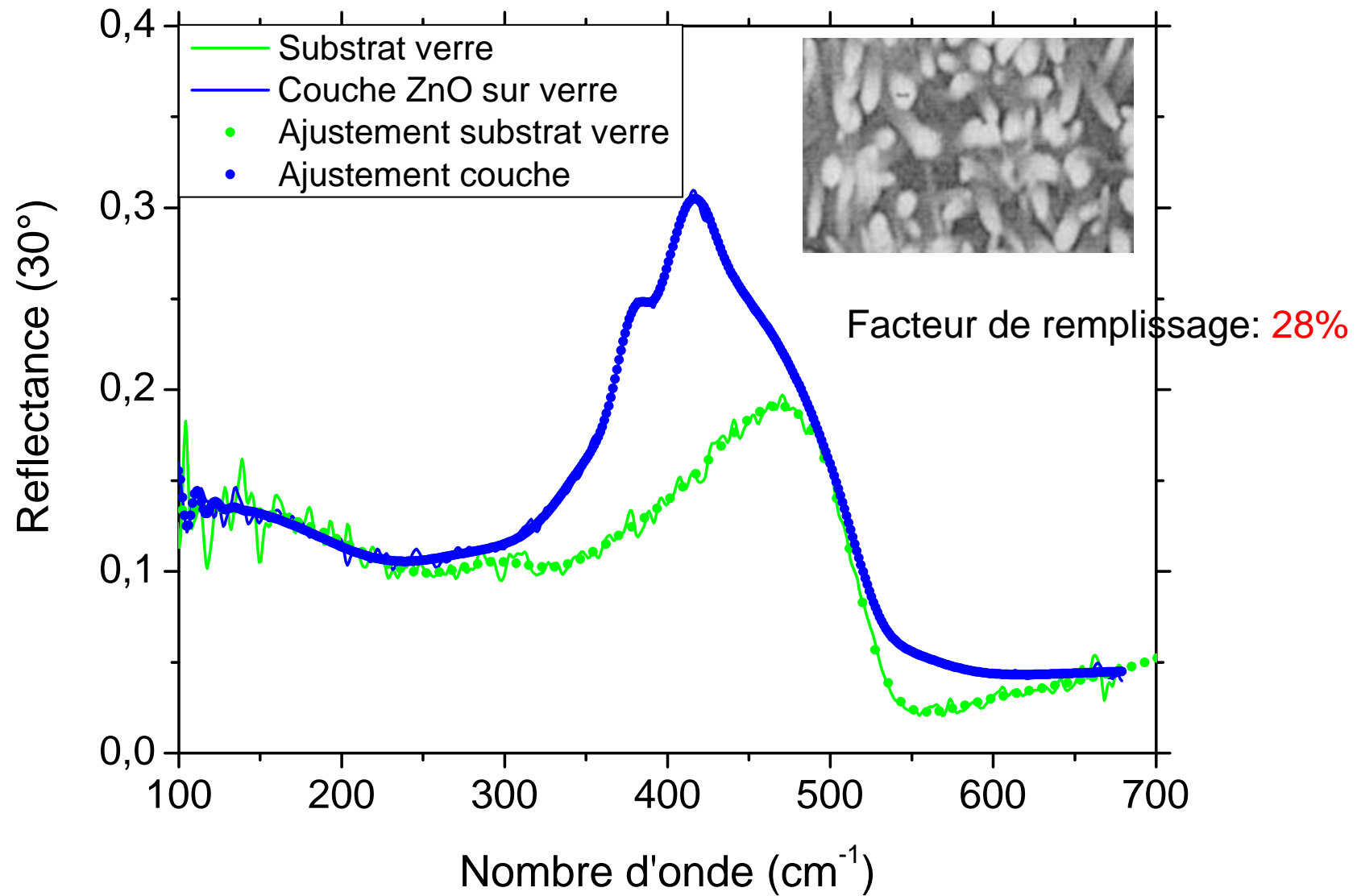


Couche élaborée à partir d'un précurseur d'acétate de zinc  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  déposé sur du verre

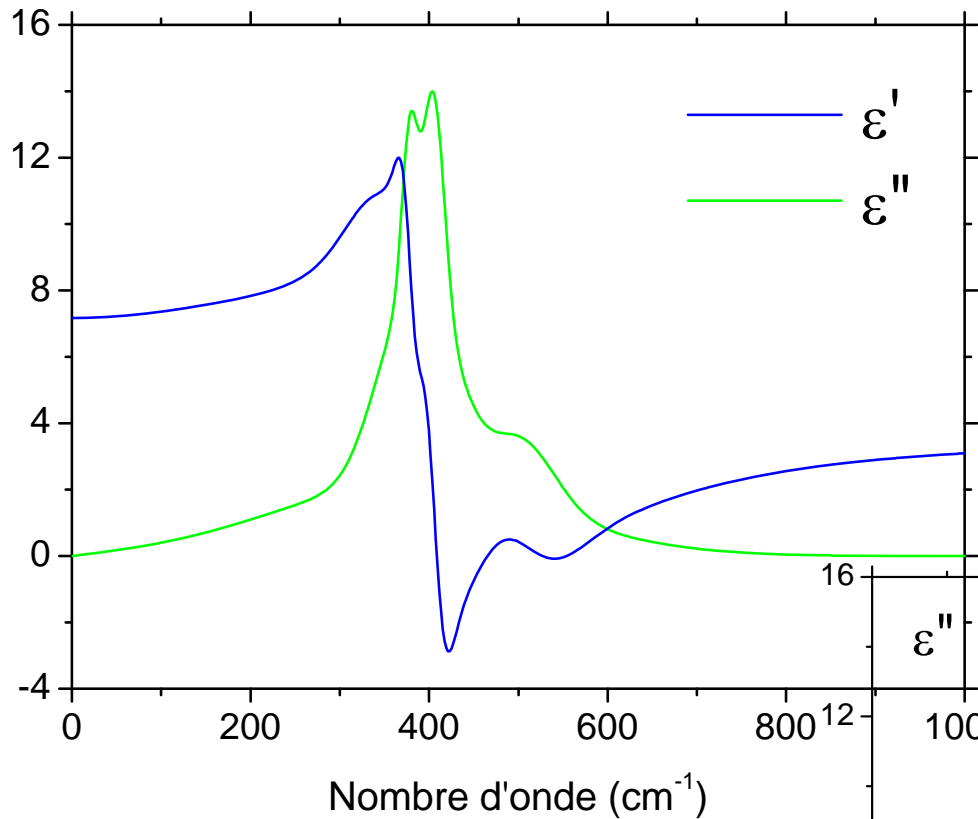


Ajustement avec un modèle de Bruggeman prenant en compte la géométrie (aiguilles et orientation) via le facteur de dépolarisation.

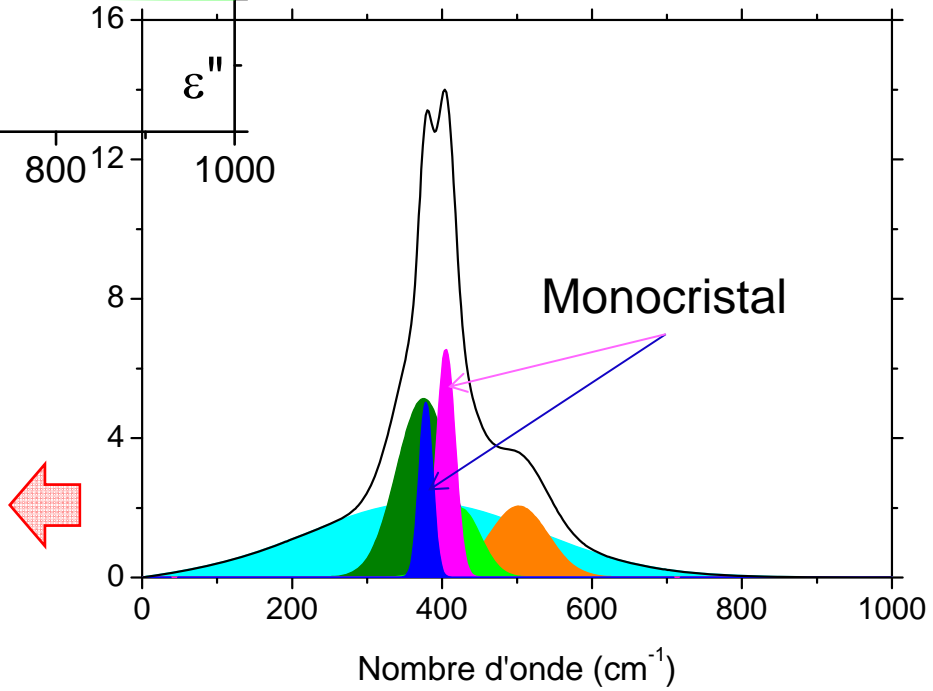
## Couche de ZnO texturée sur substrat en verre



## Couche de ZnO texturée sur substrat en verre



$\epsilon_0 = 7,2$  et  $\epsilon_\infty = 3,7$  comparables aux valeurs mesurées pour le monocristal



Bandes larges supplémentaires montrant l'existence d'un désordre au sein de la structure

---

Merci pour votre attention