

# EXPÉRIENCE 2

## DIFFUSION RAMAN

---

### 2.1 – BUTS

Tout en se familiarisant avec l'utilisation d'un spectromètre à réseau et avec un système de détection par comptage de photons, caractériser des échantillons possédant différents types de réseau cristallin, soit le SiC, le Si ou l'InP (à déterminer) et le SnS<sub>2</sub>.

### 2.2- THÉORIE

#### 2.2.1- Susceptibilité électrique

Lorsqu'une onde électromagnétique arrive à une interface «vide-matière», elle y induit une onde de polarisation  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ , où  $\chi$  est appelée «susceptibilité électrique». À l'ordre un de l'interaction lumière-matière,  $\chi$  détermine l'indice de réfraction:

$$n = \sqrt{\chi + 1} , \quad (2.1)$$

et l'onde incidente est séparée en ondes réfléchies spéculairement et transmise. Cependant, la nature granulaire de la matière provoque également une diffusion non-spéculaire de la lumière. On parle alors de diffusion Rayleigh, responsable par exemple de la couleur bleue du ciel. Typiquement, l'intensité de la diffusion Rayleigh est de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  fois l'intensité incidente, selon le type de matériau et la rugosité de l'interface.

#### 2.2.2- Phonons

Dans un cristal parfait, les atomes sont disposés selon une certaine périodicité. Si un atome est déplacé de sa position d'équilibre, il activera un ou plusieurs modes normaux de vibration du cristal. Ces modes normaux de vibration sont appelés «phonons». On distingue deux types de phonons: les phonons acoustiques et les phonons optiques. Les phonons acoustiques sont caractérisés par une relation de dispersion du type

$$\omega_a = v_s k , \quad (2.2)$$

où  $\omega_a$  est la fréquence de vibration,  $k$  le vecteur d'onde et  $v_s$  la vitesse du son dans le matériau. Par contre, les phonons optiques ont une relation du type

$$\omega_o \approx \text{constante} \quad (2.3)$$

La figure 2.1 présente les courbes de dispersion pour un matériau simple: le silicium. On y distingue trois branches acoustiques, dont la fréquence est nulle pour  $k = 0$  (point  $\Gamma$  de la figure), et deux branches optiques dont l'énergie est d'environ 15 THz au point  $\Gamma$ .

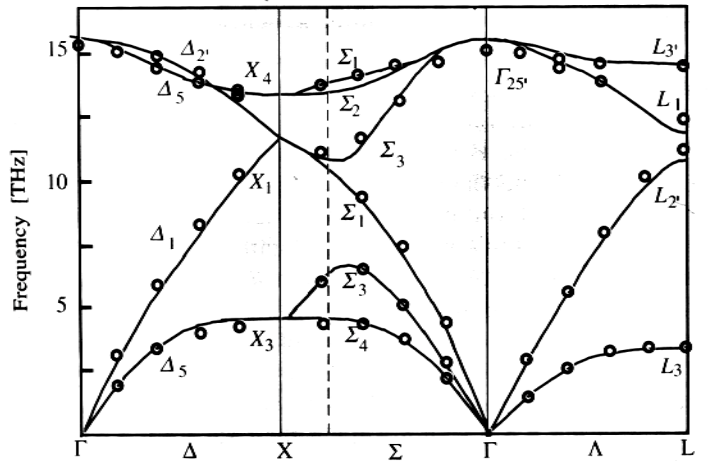


Fig. 2.1. Courbes de dispersion des phonons dans le silicium le long des axes de haute symétrie (tiré de *Fundamentals of Semiconductors*, par P. Y. Yu et M. Cardona (Springer 1996), p. 103).

### 2.2.3- Diffusion Raman

Lorsqu'un phonon d'un cristal est activé, il en modifie de façon dynamique la susceptibilité électrique:

$$\chi \rightarrow \chi(\omega_p) ,$$

où  $\omega_p$  est la fréquence du phonon activé. Classiquement, si une onde de fréquence  $\omega_l$  arrive sur l'échantillon, on aura:

$$\vec{P} = \chi(\omega_p) \vec{E}(\omega_l) . \quad (2.4)$$

En plus des ondes réfléchies, réfractées et diffusées élastiquement (diffusion Rayleigh) de fréquence  $\omega_l$ , il y aura aussi apparition d'une onde diffusée inélastiquement, de fréquence  $\omega_d = \omega_l \pm \omega_p$ . La description quantique de la diffusion inélastique fait quant-à-elle appel aux processus suivants:

1. Le photon incident de fréquence  $\omega_l$  crée une paire électron-trou virtuelle.
2. L'électron ou le trou de la paire émet ou absorbe un phonon de fréquence  $\omega_p$ .
3. La paire virtuelle se recombine et génère un photon de fréquence  $\omega_l - \omega_p$  s'il y a eu émission d'un phonon (processus Stokes) ou de fréquence  $\omega_l + \omega_p$  s'il y a eu absorption (processus anti-Stokes).

Si le phonon impliqué est de type acoustique, on parle de «diffusion Brillouin», tandis que s'il est de type optique, on parle de «diffusion Raman».

Les caractéristiques principales du processus de diffusion Raman sont:

1. La diffusion Raman est un processus inélastique (changement de fréquence de la lumière), cohérent et linéaire.
2. La diffusion Raman est un processus de deuxième ordre. La section efficace de diffusion Raman est donc très faible: l'intensité du signal Raman est de  $10^{-4}$  à  $10^{-9}$  fois plus petite que celle de la diffusion Rayleigh! Néanmoins, la diffusion Raman permet d'aller mesurer les petites énergies des phonons optiques avec des techniques optimisées pour des longueurs d'onde dans le visible.
3. Tous les phonons optiques ne sont pas nécessairement actifs en diffusion Raman: il leur faut satisfaire certaines règles de sélection.
4. Pour la grande majorité des matériaux cristallins, la fréquence d'un phonon optique varie entre 3 et 10 THz ( $100 \text{ cm}^{-1}$  à  $700 \text{ cm}^{-1}$  - voir la section suivante pour les unités).
5. Pour qu'il y ait un processus Raman anti-Stokes, il faut qu'il y ait des phonons optiques excités dans le cristal. Le nombre de phonons excités dépend de la température de l'échantillon. La théorie quantique prévoit que le rapport d'intensité entre une raie anti-Stokes et une raie Stokes vaut

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left( \frac{\omega_l + \omega_p}{\omega_l - \omega_p} \right)^4 \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega_p}{k_B T} \right\} . \quad (2.5)$$

### **2.3- UNITÉS EN SPECTROSCOPIE**

On retrouve en spectroscopie différents types d'unités: longueur d'onde ( $\lambda$  en nm), fréquence ( $\omega$  en  $\text{s}^{-1}$ ,  $\nu$  en THz), nombre d'onde ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ), énergie ( $E$  en eV). Le tableau 2.1 donne la correspondance entre ces diverses unités.

NOM	SYMBOLE	UNITÉS	RELATION AVEC $\lambda$	CORRESPONDANCE AVEC $\lambda$
Fréquence	$\nu$	Hz	$\nu = c / \lambda$	1 000 nm = 299,710 THz
Nombre d'onde	$\nu$	$\text{cm}^{-1}$	$\nu = 1 / \lambda$	1 000 nm = 10 000 $\text{cm}^{-1}$
Énergie	$E$	eV	$E = hc / \lambda e$	1 000 nm = 1,2399 eV <sup>a)</sup> 1 000 nm = 1,2395 eV <sup>b)</sup>

a) Longueur d'onde dans le vide.

b) Longueur d'onde dans de l'air sec à 15 °C et pression de 101,3 kPa (1 atmosphère).

Tableau 2.1. Correspondance entre les principales unités utilisées en spectroscopie optique.

Comme les spectres Raman visent à donner l'énergie des phonons optiques, il faut effectuer la transformation suivante à partir des spectres obtenus en nm absolus :

$$\nu_{\text{spectre}} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{laser}}} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{spectre}}} \quad , \quad (2.6)$$

où  $\nu$  est en  $\text{cm}^{-1}$  et  $\lambda$  en nm. Par convention, des valeurs de  $\nu$  positives représentent un spectre Stokes tandis que des valeurs négatives correspondent à un spectre anti-Stokes.

## **2.4- SYSTÈME DE MESURE**

### **2.4.1- Spectromètre double**

Vous trouverez dans l'appendice sur spectromètres plus de détails sur la façon dont ils fonctionnent. le mode de fonctionnement d'un spectromètre à réseau. Rappelons toutefois l'équation de dispersion du spectromètre:

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{10^6 \cos \beta}{nF} \quad (\text{nm/mm}) \quad , \quad (2.7)$$

où  $\beta$  est l'angle de rotation du réseau,  $n$  le nombre de traits par mm gravés sur le réseau et  $F$  la longueur focale du spectromètre. Les réseaux du spectromètre actuel comportent 1200 traits/mm.

Il est cependant important de noter qu'aucun spectromètre n'est parfait. Un raie spectrale monochromatique se traduira par un pic d'une certaine largeur à mi-hauteur associée à la largeur des fentes tel que donné par l'équation 2.7, accompagné d'un «pied» qui peut s'étendre assez loin en longueur d'onde (voir la figure 2.2). Typiquement, l'intensité du signal parasite à  $200 \text{ cm}^{-1}$  du maximum de la raie vaut  $10^{-5}$  fois l'intensité du maximum de la raie. C'est donc dire que le signal du pied de la raie Rayleigh du laser qui sonde l'échantillon est du même ordre de grandeur que le signal Raman attendu! Afin de pallier à ce problème, on couple deux spectromètres en série. Les facteurs de rejets de chacun des spectromètres se multiplient alors et atteignent ainsi  $10^{-10}$ , tandis que la longueur focale effective du spectromètre est doublée (ajout d'un facteur 2 au dénominateur du terme de droite de l'équation 2.7).

### **2.4.2- Comptage de photons**

Comme expliqué précédemment, le signal Raman est très faible. Il faut donc associer au spectromètre une détection ayant une excellente sensibilité associée avec un grand rapport signal/bruit. Vous utiliserez un tube photomultiplicateur GaAs refroidi à  $-20^\circ\text{C}$  opérant en mode de comptage de photons. Dans ce mode, un photon incident a une certaine probabilité (de l'ordre de 10 %) d'éjecter un électron de la surface photosensible en GaAs par effet photoélectrique. L'électron éjecté est accéléré par un fort champ électrique vers une autre surface. Le choc de l'électron avec cette surface se traduira par l'éjection de 4 ou 5 nouveaux électrons. Le processus est répété une dizaine de fois de telle sorte qu'au bout de la chaîne d'amplification, on obtient un impulsion électrique comportant quelques  $10^5$  électrons. L'impulsion est mise en forme et expédiée dans un compteur. Le taux de comptage est donc directement proportionnel au nombres

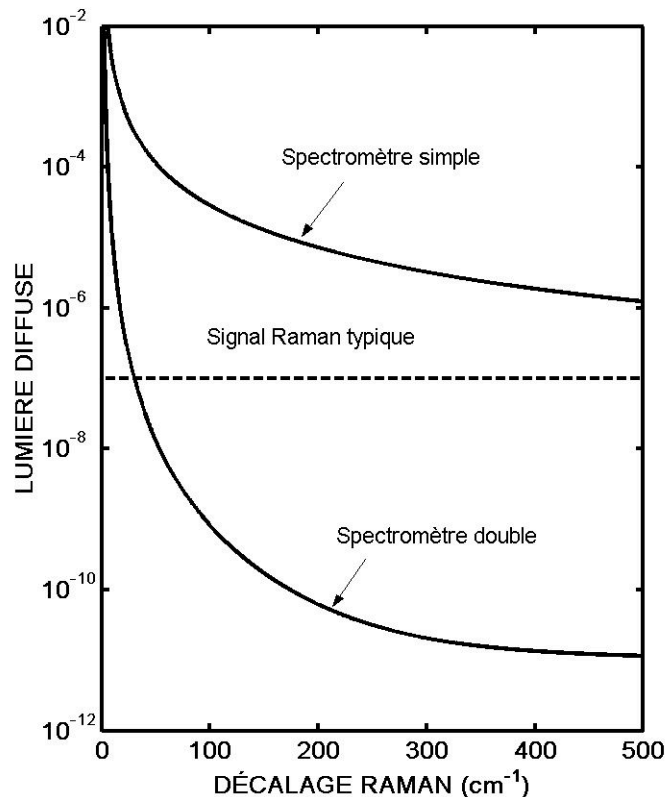


Figure 2.2. Rapport entre l'intensité de la lumière diffuse et celle de la raie Rayleigh du laser excitateur pour des spectromètres simple et double

de photons incidents sur le détecteur. Le niveau de bruit de ce système, essentiellement de nature thermique, est inférieur à 10 comptes par seconde (cps).

Il est à noter qu'outre le bruit de nature thermique, il existe dans un tel système un bruit de nature purement statistique : l'incertitude sur un nombre de comptes  $N$  vaut  $\sqrt{N}$ . Ainsi, pour mesurer un signal de 100 cps avec une précision de 5 %, il faut compter durant 4 secondes.

### 2.4.3- Laser He-Ne

Vous utiliserez un laser HeNe pour sonder les échantillons. La longueur d'onde d'émission de ce laser est à 632,8165 nm ( $15\,798,00\text{ cm}^{-1}$ ). Cependant, il existe des raies secondaires, appelées «raies plasmas», tabulées dans le tableau 2.2.

Un certain nombre de ces raies risque d'apparaître dans vos spectres. Leur largeur à mi-hauteur sera toutefois celle due à la résolution du spectromètre, ce qui permet généralement de les distinguer de raies Raman véritables. L'intensité des raies plasma sera diminuée si on choisit un endroit de l'échantillon faiblement diffusant pour focaliser le faisceau laser. D'autre part, la présence des raies plasma permet de vérifier le calibrage de la position spectrale du spectromètre.

$\lambda^a)$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_0 - \nu$ (cm <sup>-1</sup> )
632,82	15 798,00	0,0
635,19	15 739,06	58,94
638,30	15 662,31	135,70
640,23	15 615,20	182,80
642,17	15 678,87	230,13
644,47	15 512,31	285,69
650,65	15 364,94	433,07
653,29	15 302,95	495,05
659,90	15 149,74	648,27
665,21	15 028,71	769,29
666,69	14 995,34	802,66
667,83	14 969,79	828,21
671,70	14 883,40	914,61

a) Longueur d'onde dans l'air.

Tableau 2.2. Raies plasma d'un laser He-Ne. (Tiré de *Handbook of Spectroscopy, vol. II*, édité par J. W. Robinson (CRC Press, 1974)).

## 2.5- APPAREILLAGE

Laser HeNe de 17 mW.

Spectromètre double de 220 mm de focale, muni de réseaux de 1 200 traits/mm.

Photomultiplicateur GaAs refroidi à -20 °C.

Système de comptage de photons.

Ordinateur muni du logiciel d'acquisition *Labview*.

## 2.6- INSTRUCTIONS

### 2.6.1- Calibrage du spectromètre

Utilisez la pièce métallique diffusante comme cible. Balayez avec le spectromètre dans la gamme 200-500 cm<sup>-1</sup> (voir le tableau 2.3). Les raies observées sont des raies plasmas provenant du laser. Utilisez différentes combinaisons de largeur de fentes afin d'évaluer la dispersion du spectromètre.

### **DANGER! DANGER! DANGER!**

**Le détecteur peut être détruit s'il est trop illuminé. Ne dépassez pas 10<sup>6</sup> cps. N'ouvrez l'obturateur que lorsque vous êtes prêts à prendre un spectre. Ne vous approchez pas trop de la longueur d'onde du laser : évitez la plage 630-635 nm.**

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde (nm)	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde (nm)
-1 000	595,1	100	636,8
-900	598,7	200	640,9
-800	602,3	300	645,1
-700	606,0	400	649,3
-600	609,7	500	653,5
-500	613,4	600	657,8
-400	617,2	700	662,2
-300	621,0	800	666,6
-200	624,9	900	671,0
-100	628,8	1000	675,6
0	632,8		

Tableau 2.3. Conversion entre cm<sup>-1</sup> et nm pour un laser He-Ne.

### 2.6.2- Spectres Raman

Pour les échantillons 1 et 2, obtenez un spectre Raman du côté Stokes seulement. Balayez le spectromètre dans la gamme 100-1 000 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas de l'échantillon 3, mesurez aussi le spectre anti-Stokes. Dans chacun des cas, il est recommandé de prendre, dans les mêmes conditions, un spectre de référence de la cible métallique.

L'échantillon 1 est du SiC. Pouvez-vous identifier le polytype? (voir *Journal of Applied Physics* **84**, no. 11, page 6 268 (1998), disponible «en ligne» via le site web des bibliothèques de l'Université).

L'échantillon 2 est soit du Si ou du InP (voir appendice).

L'échantillon 3 est soit du SnS<sub>2</sub> [voir *Solid State Communications* **20**, no. 9, page 885 (1976)] ou du TiS<sub>2</sub> [voir *Physical Review Letters* **45**, no. 15, page 1291 (1980)].

### 2.7- RAPPORT

Votre rapport doit entre autres traiter des points suivants :

- Vérification de l'équation de dispersion (éq. 2.7).
- Calibrage du spectromètre
- Vérification de l'équation du rapport Stokes/anti-Stokes (éq. 2.5).

**Les spectres Raman doivent être présentés avec l'abscisse en cm<sup>-1</sup> !**