



HAL
open science

Caractérisation de couches minces nanostructurées par ellipsométrie spectroscopique : application aux propriétés optiques isotropes et anisotropes de nanoparticules sphériques et ovoïdes de cobalt

Mickaël, Christophe, Patrick Gilliot

► To cite this version:

Mickaël, Christophe, Patrick Gilliot. Caractérisation de couches minces nanostructurées par ellipsométrie spectroscopique : application aux propriétés optiques isotropes et anisotropes de nanoparticules sphériques et ovoïdes de cobalt. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2006. Français. NNT : 2006METZ030S . tel-01752448

HAL Id: tel-01752448

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752448v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université Paul Verlaine, Metz
UFR sciences fondamentales et appliquées

THESE

Présentée par

Mickaël Gilliot

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : Physique de la Matière et des Matériaux

CARACTERISATION DE COUCHES MINCES NANOSTRUCTUREES PAR ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE

**Application aux propriétés optiques isotropes et anisotropes de
nanoparticules sphériques et ovoïdes de cobalt**

Soutenue le 20 octobre 2006
Devant la commission d'examen

C. Hirlimann,	Directeur de Recherche CNRS, IPCMS, Strasbourg,	Rapporteur
J. Rivory,	Professeur, INSP, ParisVI,	Rapporteur
J.M. Frigerio,	Professeur, INSP, ParisVI,	Examinateur
T. Girardeau,	Professeur, LMP, Poitiers,	Examinateur
J.J. Grob,	Directeur de Recherche CNRS, InESS, Strasbourg,	Examinateur
J.P. Stoquert,	Ingénieur de Recherche CNRS, HDR, InESS, Strasbourg,	Examinateur
L. Johann,	Maître de conférences, HDR, LPMD, Metz,	Directeur de thèse
A. En Naciri,	Maître de conférences, LPMD, Metz,	Co-encadrant

A mes parents, à ma famille...

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été effectué au laboratoire de Physique des Milieux denses de l'université Paul Verlaine Metz. Je tiens à remercier très sincèrement Josette Rivory et Charles Hirlimann pour avoir accepté de rapporter ma thèse. J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à Jean-Marc Frigerio, Thierry Girardeau, Jean-Jacques Grob et Jean-Paul Stoquert d'avoir examiné mon travail et participé au jury de la thèse. Leurs remarques et leurs interrogations ont contribué à l'enrichissement de ces travaux.

Luc Johann m'a accueilli avec beaucoup de sympathie et de sincérité dans son équipe en novembre 2003. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoignés tout au long de cette aventure. Les conditions de travail qui m'ont été offertes ont fait de cette thèse une expérience des plus enrichissantes dans un environnement où il a toujours été agréable de progresser et de partager. Au même titre je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance à Aotman EnNaciri, co-encadrant de cette thèse. Sa présence, son soutien constant ainsi que son esprit critique attestent de remarquables qualités humaines sur lesquelles on peut toujours compter.

Je remercie également Olivier Pagès, directeur du Laboratoire de Physique des Milieux Denses pour m'avoir permis d'évoluer au sein de son laboratoire pendant ces trois années. Je n'oublie pas les autres membres de l'équipe d'ellipsométrie : Laurent Broch et Christian Louis qui ont participé pour beaucoup à la bonne ambiance et au bon déroulement de cette thèse. Tous mes remerciements également à madame Louis pour les délicieux gâteaux qui ont toujours accompagné à merveille le café du matin.

Un grand merci également à mes aînés et amis du laboratoire : Danièle Fristot, Stéphane Dalmasso, Jérôme Gleize, Olivier Greffier pour leur sympathie, leurs conseils et leurs encouragements à tous les moments. Une pensée également pour mes camarades Teddy Tite, Allal Chafi, Mohamed Mansour, Cedric Pinero, Rapahël Beck et plus particulièrement Marie Bécher et Gaston Piller avec qui j'ai partagé quelques moments mémorables. Je n'oublie pas Jean-Luc Pierrot, roi incontestable de la blague et de l'histoire drôle, les «chimistes» Nicolas Stein et Alexandre Zimmer ainsi que notre mécanicien José Lopez.

Le mot de la fin sera naturellement pour ma famille sans qui ce travail n'aurait pu être : ma mère M^e Gilliot Martine, mon père M^r Gilliot Maurice, ma soeur Alexandra et mon frère Christophe. Je dédie cette thèse à mes parents. Les valeurs et l'éducation simples du monde ouvrier sont les fondements de cette réussite qui est avant tout la leur. Puissent-ils trouver dans cette thèse l'expression de toute mon affection et de ma reconnaissance.

Table des matières

Note	5
Introduction	7
1 Optique de la matière nanostructurée	11
1.1 Réponse optique d'une sphère métallique isolée de taille nanométrique . . .	12
1.1.1 Propriétés optiques des métaux	12
1.1.2 Réponse optique d'un agrégat sphérique	13
1.1.3 Propriétés optiques des nanostructures métalliques	15
1.2 Notion de constante diélectrique effective, approche analytique	16
1.2.1 Equations de l'interaction électrostatique entre N sphères	17
1.2.2 Notion de constante diélectrique effective	20
1.3 Théorie de Maxwell-Garnett	21
1.3.1 Polarisabilité d'une sphère	22
1.3.2 Champ local de Lorentz	23
1.3.3 Constante diélectrique effective	24
1.3.4 Discussion	25
1.4 Théorie de Bruggeman	26
1.4.1 Polarisabilité des inclusions	27
1.4.2 Constante diélectrique effective	28
1.4.3 Discussion	28
1.5 Conclusion du chapitre	29
2 Ellipsométrie et caractérisation de couches minces isotropes	31
2.1 Polarisation de la lumière	32
2.1.1 Etat de polarisation d'une onde plane	32
2.1.2 Représentation matricielle de Jones de l'état de polarisation	34
2.1.3 Représentation matricielle de Stokes-Müller de l'état de polarisation	34
2.2 Ellipsométrie	36
2.2.1 Principe de l'ellipsométrie	37
2.2.2 L'ellipsomètre à annulation	38

2.2.3	L'ellipsomètre à modulateur de phase	39
2.2.4	Les ellipsomètres photométriques à élément(s) tournant(s)	39
2.3	L'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments	40
2.3.1	Description du montage PRPSE	41
2.3.2	Principe de la mesure	42
2.3.3	Calcul des angles ellipsométriques	44
2.3.4	Calibrage de l'ellipsomètre	44
2.3.5	Erreurs systématiques et mesure double-zone	45
2.4	Exploitation des données ellipsométriques	46
2.4.1	Cas d'un substrat	47
2.4.2	Cas d'une couche mince sur substrat	47
2.4.3	Système multicouches	48
2.4.4	Exploitation des données ellipsométriques	51
2.5	Conclusion du chapitre	53
3	Caractérisation de couches minces nanostructurées isotropes	55
3.1	Echantillons	56
3.1.1	Implantation ionique	56
3.1.2	Microscopie électronique en transmission	58
3.1.3	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford	60
3.2	Résultats ellipsométriques expérimentaux	62
3.2.1	Echantillon non implanté	63
3.2.2	Echantillons implantés	64
3.3	Modélisation de la structure des échantillons nanostructurés	66
3.3.1	Approche en empilement de sous-couches	66
3.3.2	Approche en profil d'indice	69
3.3.3	Approche en trois zones	70
3.4	Discussion	72
3.5	Conclusion du chapitre	74
4	Discussion des propriétés optiques de couches minces nanostructurées isotropes	77
4.1	Comparaison avec les résultats RBS	78
4.1.1	Relations entre paramètres «optiques» et paramètres «RBS»	78
	Hypothèse du mélange	80
	Hypothèse du volume constant	80
	Hypothèse de la densité constante	80
4.1.2	Résultats de simulation RBS	82
4.2	Discussion des effets de taille	83

4.2.1	Discussion sur le comportement optique du cobalt	83
4.2.2	Modélisation classique des effets de taille	85
4.3	Discussion des effets des oxydes	88
4.4	Discussion des effets des défauts de la silice	90
4.5	Conclusion du chapitre	93
5	Ellipsométrie généralisée et caractérisation de couches minces anisotropes	95
5.1	Ellipsométrie généralisée	96
5.1.1	Principe de l'ellipsométrie généralisée	97
5.1.2	Ellipsométrie généralisée, développements et applications récentes .	98
5.1.3	Exploitation des données expérimentales, cas général	100
5.1.4	Exploitation des données expérimentales, cas des instruments à simple modulation	101
5.2	Théorie des milieux anisotropes stratifiés	105
5.2.1	Milieux stratifiés	106
5.2.2	Matrice de transfert d'une couche quelconque	108
5.2.3	Calcul de la matrice de transfert d'une couche quelconque	110
5.2.4	Matrices d'entrée et de sortie	112
5.2.5	Cas particulier : matrice d'une couche isotrope	113
5.3	Conclusion du chapitre	114
6	Caractérisation de couches minces nanostructurées anisotropes	117
6.1	Extension de PRPSE à l'ellipsométrie généralisée	118
6.1.1	Principe de la mesure	118
6.1.2	Exploitation des données	120
6.2	Echantillon	127
6.3	Simulation du comportement optique	128
6.4	Résultats expérimentaux	133
6.5	Discussion et modélisation	135
6.6	Conclusion du chapitre	138
	Conclusions et perspectives	141
A	Réponse optique d'une sphère dans un champ uniforme	145
B	Propagation de la lumière dans un milieu diélectrique anisotrope	147
B.1	Equations de Maxwell dans un milieu anisotrope	147
B.2	Structure d'une onde monochromatique dans un milieu anisotrope	149
B.3	Equation de Fresnel	150

B.4	Equation aux indices	152
B.5	Ellipsoïde des indices	153
B.6	Surface des indices et axes optiques d'un milieu anisotrope biaxe	155
B.7	Propagation d'une onde dans un milieu anisotrope uniaxe	157
B.7.1	Indices d'un milieu uniaxe	157
B.7.2	Ellipsoïde des indices d'un milieu uniaxe	157
B.7.3	Equation de Fresnel dans un milieu uniaxe	158
B.8	Résumé	159
C	Spectrométrie de rétrodiffusion d'ions Rutherford	161
C.1	Interaction coulombienne entre deux particules	161
C.2	Perte d'énergie des ions	163
C.3	Allure générale des spectres RBS	165
D	L'ellipsomètre à polariseur et analyseur tournants : une innovation expérimentale	169
D.1	Dispositif expérimental	170
D.2	Expression du flux lumineux	170
D.3	Extraction des paramètres ellipsométriques généralisés	175
D.4	Mesure des coefficients de Fourier	178
D.4.1	Première approche d'inversion	179
D.4.2	Deuxième approche d'inversion	180
D.4.3	Résultats	182
D.5	Calibrage	183
D.6	Mise en oeuvre	186
D.6.1	Principe d'utilisation	187
D.6.2	Compteurs 1 à 5	188
D.6.3	Compteurs 6 à 10	189
D.7	Résumé	192
E	Détermination des coefficients de Fourier à partir du contenu des compteurs	193
	Bibliographie	195

Note

Dans tout ce manuscrit, nous adoptons une dépendance harmonique en temps en $e^{i\omega t}$. De fait la propagation des ondes planes dans un milieu isotrope absorbant est caractérisée par l'indice de réfraction complexe $N = n - ik$ associé à la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ par $\varepsilon = N^2$.

Introduction

Les propriétés singulières des nanostructures métalliques sont utilisées depuis très longtemps. Un exemple célèbre est la Coupe de Lycurgus. Cette oeuvre romaine du quatrième siècle avant Jésus-Christ exposée au British Museum a la particularité d'apparaître verte lorsqu'elle est regardée en réflexion, par exemple à la lumière du jour, et de paraître rouge lorsqu'elle est regardée en transmission (figure 1). L'analyse chimique de cette coupe a montré qu'il s'agissait d'un verre assez banal composé essentiellement de dioxyde de silicium ainsi que d'oxydes de sodium et de calcium, à ceci près qu'elle contient également une faible fraction d'or (environ 40 ppm) et d'argent (300 ppm), probablement introduit involontairement par les verriers romains, sous forme de petites particules d'alliage d'une taille de 70 nanomètres.

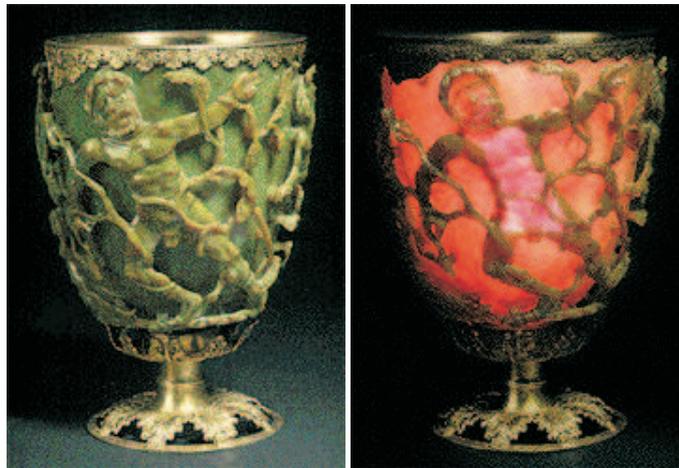


FIG. 1: Coupe de Lycurgus vue en réflexion (gauche) et vue en transmission (droite).

De nos jours, un effort considérable de recherche est tourné vers l'étude des nanostructures. Cette dynamique est motivée par des applications très prometteuses mais également par un attrait fondamental concernant la matière à une échelle encore mal connue. Les matériaux à l'échelle nanométrique constituent en effet des systèmes complexes échappant aux règles de la physique classique et souvent trop complexes pour être calculés selon la mécanique quantique. Ainsi des propriétés nouvelles des matériaux à cette échelle ont pu être mises en évidence. Cet avènement avait été prédit quarante ans plus tôt par Feyn-

man qui, lors de son discours au congrès annuel de l'American Physical Society en 1959, annonçait : «What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them ? They would be very interesting to investigate theoretically. I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do ».

Outre les découvertes concernant les nanocristaux semiconducteurs tels que le silicium ou le germanium et l'évolution remarquable de leur gap optique avec la taille, l'engouement remarquable, tant du point de vue fondamental que du point de vue applicatif, porté par le développement des techniques d'élaboration, de caractérisation mais également de modélisation et de calcul, s'est réparti essentiellement autour de deux types de métaux : les métaux nobles et dans une moindre mesure les métaux alcalins d'une part, et les métaux magnétiques d'autre part. Les métaux nobles et les métaux alcalins présentent dans le domaine visible un bon comportement d'électrons de Drude. Ces électrons sont responsables de la résonance de plasmon de surface qui correspond à l'oscillation du nuage d'électrons quand ceux-ci sont excités à une longueur d'onde appropriée. Celle-ci apparaît sous l'effet d'un champ local interne à la sphère très intense dû à l'interface entre celle-ci et le milieu hôte qui la supporte. De telles structures ont été le sujet de nombreuses études optiques, montrant de forts effets de taille se traduisant par des décalages spectraux («redshifts» ou «blueshifts») de cette résonance. Elles sont liées à de potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique et des télécommunications, donnant naissance à un domaine de recherche nommé plasmonique [1]. Une de ces applications les plus importantes est l'optique intégrée à l'échelle nanométrique avec les guides d'onde à l'échelle sub-longueur d'onde [1–3]. Les métaux magnétiques voient, eux, leurs propriétés magnétiques changer en fonction de la taille. Ils passent de l'état ferromagnétique à l'état superparamagnétique, se comportant comme un moment magnétique géant, lorsque la taille est réduite. Une attention particulière a été portée sur cette évolution des propriétés magnétiques avec la taille [4–7]. Ces matériaux sont particulièrement intéressants en vue d'application au stockage de données à haute densité grâce aux effets de mémoire magnétique [8].

On trouve donc dans la littérature de nombreuses études sur le comportement magnétique des nanoparticules de cobalt tandis que leurs propriétés optiques ont été délaissées. La connaissance de ces propriétés est pourtant essentielle à la maîtrise des propriétés magnéto-optiques directement en jeu dans les dispositifs de stockage de données. C'est dans ce contexte que se situe cette thèse dont le sujet est l'étude optique de nanostructures de cobalt enfouies dans des couches de silice. Nous étudions deux types de nanostructures :

dans un premier temps, des nanostructures sphériques de cobalt obtenues par implantation ionique dans des couches de silice et, dans un deuxième temps, des nanostructures ellipsoïdales orientées obliquement par rapport à la surface de l'échantillon, obtenues par irradiation aux ions lourds de particules sphériques. Ces échantillons ont été élaborés à l'institut d'électronique du solide et des systèmes de Strasbourg (In.E.S.S.) par l'équipe dirigée par Jean-Jacques Grob dans le cadre d'une collaboration plus large sur l'étude des propriétés optiques de différents matériaux nanostructurés tels que le cobalt, le silicium, le germanium ou le tellure de zinc. Cette étude optique est menée par ellipsométrie, cette technique étant particulièrement adaptée à l'étude de couches minces dans une configuration de réflexion. La réponse optique ainsi mesurée n'est pas seulement due aux particules de cobalt mais est également le résultat de la structure interférentielle de ces couches minces implantées. D'autres éléments secondaires tels que les effets de taille liés au faible diamètre des particules, la distribution en taille et en profondeur de ces particules, la présence éventuelle de particules oxydées et les défauts induits dans la silice par l'implantation sont susceptibles d'avoir une influence sur la réponse optique de ces couches. Nous les avons analysés au moyen de nombreuses modélisations et simulations. Nous ne nous sommes donc pas uniquement intéressés aux nanoparticules mais aussi à l'ensemble des paramètres et des effets qui participent indissociablement à la réponse optique expérimentale de ces couches.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres. Les quatre premiers chapitres traitent de la caractérisation de couches optiquement isotropes ; les deux derniers chapitres traitent de la caractérisation de couches optiquement anisotropes.

Dans le premier chapitre, nous présentons les principes fondamentaux de l'optique de la matière nanostructurée. Cette partie a pour but de mettre en place les principaux modèles traitant des interactions électromagnétiques d'un ensemble de sphères de taille nanométrique. En optique il n'est en effet pas possible d'accéder aux propriétés d'une sphère particulière mais nous accédons à l'ensemble du milieu constitué par les sphères dans le milieu hôte à l'échelle de la longueur d'onde.

Dans le second chapitre, nous présentons l'ellipsométrie au centre de cette étude ainsi que l'exploitation des données ellipsométriques. L'ellipsométrie est en effet une mesure indirecte à laquelle il faut associer un modèle afin de caractériser l'échantillon étudié.

Dans le troisième chapitre, nous reportons les résultats expérimentaux relatifs aux échantillons contenant uniquement des particules sphériques. Nous présentons également les résultats et la démarche de modélisation qui a abouti à un très bon accord entre données expérimentales et données calculées.

Dans le quatrième chapitre, nous discutons de la signification du modèle retenu. Nous discutons également au travers de différentes simulations de l'influence de la taille des particules, de la présence éventuelle de particules oxydées et de défauts induits dans la

silice lors de l'implantation. Ces différentes simulations permettent de comprendre en détail l'influence de ces différents effets. Ce travail est utile à la compréhension détaillée de la réponse optique de ces échantillons.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons l'ellipsométrie généralisée, qui est l'extension de l'ellipsométrie à l'étude d'échantillons optiquement anisotropes. Nous décrivons la technique expérimentale mais également le formalisme de Berreman permettant de calculer la réponse optique d'un empilement de couches anisotropes.

Dans le sixième chapitre, nous nous intéressons enfin à la caractérisation d'échantillons où les particules sont de forme ellipsoïdale et donnent à l'échantillon un caractère optique anisotrope. La méthode expérimentale ainsi que la méthode d'exploitation et de modélisation des données ellipsométriques généralisées sont présentées.

Chapitre 1

Optique de la matière nanostructurée

Les métaux sous forme de structure de taille nanométrique présentent des propriétés optiques remarquables qui sont mises à profit depuis l'antiquité pour leur pouvoir de coloration. Ces propriétés ont pu être comprises grâce à G. Mie qui a donné la solution au problème électromagnétique de la diffraction de la lumière par des petites sphères métalliques [9]. Lorsque ces sphères sont de taille beaucoup plus petite que la longueur d'onde du rayonnement incident, une approche simplifiée de la théorie de Mie est suffisante. Elle prédit qu'une sphère de taille nanométrique se comporte comme un dipôle. De fait, lorsque les sphères sont en nombre plus important, elles interagissent de la même manière qu'interagissent les dipôles atomiques d'un matériau cristallin. La compréhension de ces interactions et leur modélisation constitue donc un point essentiel de notre étude dont l'objet est la caractérisation de couches minces dans lesquelles sont enfouies des nanograins de cobalt sujets à ces interactions.

Nous avons donc choisi de développer dans ce premier chapitre une approche théorique de ces interactions. Nous avons regroupé l'ensemble des éléments présentés sous le nom d'optique de la matière nanostructurée. Ce terme s'applique à un matériau composite dont au moins un des composés se présente sous forme d'inclusions de taille nanométrique. Nous présentons en premier lieu la réponse optique des nanostructures métalliques isolées, qui nous sera utile à la compréhension des propriétés intrinsèques des nanograins métalliques et nous permettra d'introduire la problématique des interactions dans un ensemble de sphères. Nous verrons ensuite qu'un ensemble de sphères de taille nanométrique interagissant entre elles peut être remplacé par un milieu effectif homogène. Une approche analytique du calcul de ces interactions est donnée. Enfin nous présenterons les deux principaux modèles de milieu effectif : le modèle de Maxwell-Garnett et le modèle de Bruggeman, en insistant sur leurs limites distinctes d'application.

1.1 Réponse optique d'une sphère métallique isolée de taille nanométrique

La réponse optique de sphères de taille nanométrique est connue rigoureusement sous la forme d'un développement complexe en harmoniques sphériques [9, 10]. Nous donnons ici une approche plus simple de ce problème en rappelant d'abord les propriétés optiques élémentaires des métaux. La réponse optique de sphères de taille nanométrique est ensuite discutée. Enfin nous aborderons la question des effets de taille dans des nanoparticules métalliques.

1.1.1 Propriétés optiques des métaux

Nous présentons dans un premier temps les propriétés optiques des métaux sous forme massive. Cette étude nous permettra de comprendre ensuite les écarts à ce comportement, du fait de leur taille finie, dans les nanostructures. La conductivité d'un métal peut être considérée comme nulle si les électrons de conduction sont pris en compte dans la constante diélectrique (voir le paragraphe «Optics of metals» de la référence [10]). On ne s'intéresse alors qu'au moment dipolaire associé aux électrons de conduction qui peut être déterminé en écrivant l'équation du mouvement appliqué à ces électrons sous l'effet de forces externes. Une première approche simple des métaux est celle de Drude Sommerfeld : l'électron est soumis à une force d'amortissement liée à différents processus de collisions (électrons-électrons, électrons-phonons, électrons-défauts . . .), ainsi qu'à l'action d'un champ électromagnétique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, de sorte que l'équation du mouvement associée à la position \vec{r} de cet électron s'écrit :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = -e \vec{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (1.1)$$

où m_e est la masse effective de l'électron, $-e$ sa charge et Γ la constante d'amortissement.

La solution oscillante de cette équation est :

$$\vec{r} = \frac{e}{m_e \omega (\omega - i\Gamma)} \vec{E}_0 e^{i\omega t}. \quad (1.2)$$

Le moment dipolaire associé à cet électron de conduction est :

$$\vec{p} = -e \vec{r} = \frac{-e^2}{m_e \omega (\omega - i\Gamma)} \vec{E}. \quad (1.3)$$

La densité de moments dipolaires est $\vec{P} = n \vec{p}$ où n est la densité d'électrons libres (m^{-3}). La susceptibilité diélectrique χ définie par $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$ des électrons de Drude notée χ^D de

ce milieu métallique est donnée par :

$$\chi^D = -\frac{\omega_P^2}{\omega(\omega - i\Gamma)}, \quad (1.4)$$

où $\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}}$ est la fréquence plasma de ce métal.

Ce modèle convient généralement bien pour les électrons de la bande de conduction. Cependant, les électrons de coeur peuvent également contribuer aux propriétés électroniques via les transitions interbandes. Une description plus réaliste des métaux consiste donc à ajouter un terme interbande χ^{IB} dans la fonction diélectrique du métal :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) + \chi^{IB}(\omega). \quad (1.5)$$

Cette remarque vaut en particulier dans le cas du cobalt ayant une structure atomique $3d^7 4s^2$ sous sa forme atomique pour donner, par hybridation $s-d$ [11, 12], une structure de type $3d^8 4s^1$ sous sa forme massive. Il existe deux variétés cristallines du cobalt ; cubique face centrée et hexagonal compact. Il possède une structure de bande complexe [11, 13–15] avec de nombreuses transitions interbandes possibles pour des énergies $h\nu \leq 5eV$ [16]. Les électrons s et d peuvent participer à la conduction. L'existence de transitions interbandes se traduit généralement par une augmentation brutale de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal. Pour le cobalt, ces transitions ont des répercussions sur tout le spectre visible.

1.1.2 Réponse optique d'un agrégat sphérique

Soit une inclusion sphérique, de rayon R , de constante diélectrique $\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} - i\varepsilon_{i2}$ dans un milieu hôte de constante diélectrique ε_h : les charges positives dans cette sphère sont supposées immobiles, tandis que les charges négatives sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique externe \vec{E}_0 (figure 1.1). Pourvu que cette sphère soit beaucoup plus petite que la longueur d'onde λ du rayonnement incident ($R \ll \lambda$), il est possible de négliger les retards dus à la propagation des ondes électromagnétiques et de traiter le problème de l'électromagnétisme lié à cette sphère dans le cadre de l'électrostatique.

En utilisant les conditions de continuité à l'interface entre la sphère et le milieu hôte, on montre que le champ interne à la sphère est différent du champ externe et est donné par (voir annexe A) [17] :

$$\vec{E}_{int} = \vec{E}_0 \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}. \quad (1.6)$$

Ce champ est associé à un potentiel électrostatique interne à la sphère donné par :

$$U_{int} = -\frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_0 r \cos \theta. \quad (1.7)$$

Le potentiel électrostatique à l'extérieur de la sphère est donné par :

$$U_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_0 \frac{R^3}{r^2} \cos \theta. \quad (1.8)$$

Ce potentiel extérieur est la somme d'un premier terme dû au champ externe \vec{E}_0 et d'un deuxième terme rayonné par la sphère qui s'apparente, par identification, à un dipôle de moment dipolaire :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_h \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} R^3 \vec{E}_0. \quad (1.9)$$

Ce moment dipolaire tient compte, dans l'approche quasi-statique, de la discontinuité diélectrique à l'interface entre la sphère et le milieu hôte où il apparaît une densité surfacique de charge sous l'effet du champ électrique incident. Notons qu'on retrouve ces résultats dans le cadre de la théorie générale de Mie pour le cas $R \ll \lambda$ où les effets retards et les moments multipolaires d'ordre supérieur deviennent négligeables [10]. Cette représentation dipolaire de la sphère peut également être associée à une section efficace d'extinction σ_{ext} telle que [18] :

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_h^{3/2} V \frac{\varepsilon_{i2}}{[\varepsilon_{i1} + 2\varepsilon_h]^2 + \varepsilon_{i2}^2}, \quad (1.10)$$

où V représente le volume de la sphère.

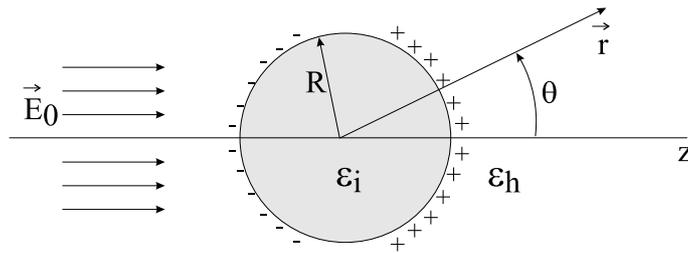


FIG. 1.1: Polarisation d'une sphère sous l'effet du champ électrique externe.

Les effets optiques sont donc les plus marqués lorsque la quantité :

$$|\varepsilon_i + 2\varepsilon_h| = \sqrt{[\varepsilon_{i1} + 2\varepsilon_h]^2 + [\varepsilon_{i2}]^2} \quad (1.11)$$

est minimale. Dans le cas de matériaux où ε_{i2} prend des valeurs faibles ($\varepsilon_{i2} \ll \varepsilon_{i1} + 2\varepsilon_h$)

ou varie lentement avec la fréquence de la lumière incidente $\left(\frac{\partial \epsilon_{i2}}{\partial \omega} \approx 0\right)$, cette condition est remplie lorsque :

$$\epsilon_{i1} = -2\epsilon_h, \quad (1.12)$$

qu'on appelle condition de résonance dipolaire. Une telle résonance est possible pour certains métaux ; dans le cas où la fréquence du rayonnement incident est beaucoup plus élevée que la fréquence d'amortissement ($\omega \gg \Gamma$) et dans l'hypothèse où la partie imaginaire interbande (ϵ_{i2}^{IB}) est négligeable dans la zone de la résonance. C'est le cas des métaux nobles tels que l'argent ou l'or pour lesquels la résonance a lieu à la pulsation ω_s telle que :

$$\omega_s = \frac{\omega_P}{\sqrt{1 + 2\epsilon_h}}. \quad (1.13)$$

Cette résonance prend alors le nom de plasmon et s'apparente à l'oscillation collective du nuage d'électrons libres.

1.1.3 Propriétés optiques des nanostructures métalliques

Les effets de taille intrinsèques caractérisent les changements des propriétés des inclusions par comparaison au matériau massif. Du point de vue optique, ces effets de taille se manifestent au travers de la constante diélectrique qui s'obtient en effectuant la moyenne de la polarisation microscopique sur le volume de la sphère. Du fait du faible volume de moyennage, les inhomogénéités locales des structures électroniques et atomiques peuvent avoir des effets importants. La surface de la sphère joue de plus un rôle d'autant plus grand que le rapport surface sur volume décroît à l'inverse de la taille. Il faut en conséquence introduire une constante diélectrique pour l'inclusion qui soit dépendante du rayon R de la sphère en question par :

$$\epsilon_i(\omega, R) = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R \epsilon_i(\omega, r) 4\pi r^2 dr \quad (1.14)$$

Cette définition vaut pour des sphères suffisamment petites pour paraître homogènes du point de vue électromagnétique.

Il existe de nombreux effets de taille de différentes natures explicables par différents modèles théoriques [18]. Une première approche de ces effets de taille peut être considérée par un modèle classique assez simple. Il consiste à dire que le parcours libre des électrons de Drude est limité par la taille finie de la sphère. La constante d'amortissement des électrons de Drude est modifiée selon [18, 19] :

$$\Gamma = \Gamma(R) = \Gamma_{bulk} + \frac{AV_f}{R}, \quad (1.15)$$

où Γ_{bulk} est la constante d'amortissement du matériau massif, A est une constante proche de 1, V_f est la vitesse de Fermi et R est le rayon de la sphère. La fonction diélectrique du matériau nanostructuré devient alors [18, 19] :

$$\epsilon_i(\omega, R) = \epsilon_{bulk}(\omega) + \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega - i\Gamma_{bulk})} - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega - i\Gamma(R))}, \quad (1.16)$$

où ω_P est la fréquence plasma du métal.

Cette approche classique est suffisante pour des sphères comportant un nombre d'atomes de l'ordre de 10^4 . Quand la taille est encore réduite, des approches plus sophistiquées faisant appel à la mécanique quantique sont requises. L'approche quantique prend tout son sens pour des sphères de très petites taille ayant des diamètres de l'ordre de 1 à 2 nm [20–22]. Kreibig et Vollmer [18] ont donné une liste assez complète des effets de taille. Cependant les approches de modélisation classiques ou quantiques associées ne portent que sur les électrons libres du métal. Elles ont été appliquées avec succès sur les métaux nobles : argent, or et cuivre [18–26]. Le seuil des transitions interbandes est pour ces métaux de 2.1 eV pour le cuivre, 3.9 eV pour l'argent et 2.4 eV pour l'or. Des modèles négligeant tout effet de taille sur les transitions interbandes ont néanmoins suffi pour expliquer les effets de taille sur les métaux nobles dans ces domaines spectraux. De manière générale, l'influence de la taille sur les transitions interbandes a été très peu discutée dans la littérature. Kreibig et Vollmer [18] évoquent l'introduction d'une masse effective éventuellement différente de celle des électrons libres pour en tenir compte mais l'ensemble des travaux menés sur les électrons libres semblent indiquer que les effets de taille sur les transitions interbandes sont négligeables. Les études sur d'autres types de métaux sont très peu nombreuses. En particulier dans le cas des métaux de transition, l'attention a été focalisée sur les propriétés magnétiques, au détriment des travaux sur les propriétés optiques.

1.2 Notion de constante diélectrique effective, approche analytique

L'approche des sphères isolées que nous venons d'évoquer est valable lorsque les sphères sont éloignées d'une distance comparable à la longueur d'onde. Lorsque la concentration en sphères est plus élevée, celles-ci interagissent entre elles et elles ne peuvent plus être considérées comme isolées. Pour tenir compte de ces interactions, il est possible, sous certaines conditions, de remplacer un milieu inhomogène formé de sphères enfouies dans un milieu hôte par un milieu homogène équivalent appelé milieu effectif. L'approche de milieu effectif est un point clé dans la modélisation de nos échantillons nanostructurés.

Nous donnons dans ce paragraphe d'abord une approche formelle de ce problème. Nous introduisons le problème du calcul des interactions électromagnétiques entre particules en posant les équations des interactions entre sphères. Celles-ci nous permettent de calculer le moment dipolaire des sphères et donc de définir la constante diélectrique du milieu nanostructuré.

1.2.1 Equations de l'interaction électrostatique entre N sphères

Considérons un ensemble de N particules sphériques repérées par l'indice i de permittivité diélectrique ε_i , de rayon R_i et centrées autour de la position \vec{r}_i dans un milieu hôte de permittivité diélectrique ε_h (figure 1.2). En toute rigueur, connaître les propriétés optiques de ce milieu nécessite la résolution des équations de Maxwell pour un tel ensemble de particules en appliquant les conditions de continuité à la surface de chaque particule. Puisque les distances caractéristiques du problème restent petites par rapport à la longueur d'onde, les effets de retard seront négligés et nous nous limiterons au cas quasi-statique où les équations à résoudre sont celles de l'électrostatique.

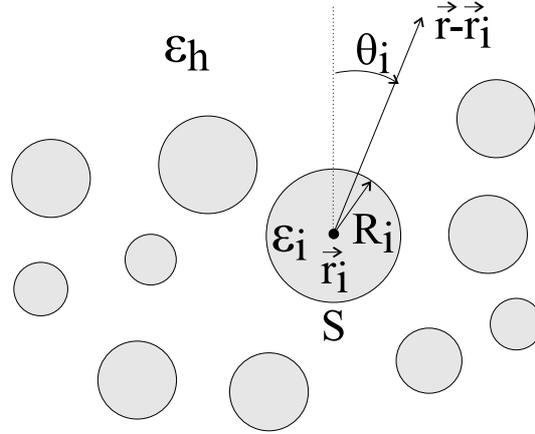


FIG. 1.2: Sphères interagissant entre elles.

Le potentiel électrostatique au point de coordonnée \vec{r} à l'intérieur de la sphère i s'écrit [17] :

$$U_i^{in} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_h} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} A_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^l Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1.17)$$

où \vec{r}_i est la position du centre de la sphère i et $Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i)$ sont les harmoniques sphériques centrées en \vec{r}_i c'est-à-dire acceptant comme arguments les angles des coordonnées sphériques θ_i et φ_i associées au repère centré sur la particule i (figure 1.2). Le potentiel à l'extérieur de cette sphère exprimé autour du centre \vec{r}_i s'écrit [27, 28] :

$$\begin{aligned}
 U_i^{out} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_h} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} d_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^l Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
 &+ \frac{1}{4\pi\varepsilon_h} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} B_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^{-l-1} Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
 &+ \frac{1}{4\pi\varepsilon_h} \sum_{j \neq i} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} B_{j,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_j|^{-l-1} Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_j),
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

où $l = \{0, 1, \dots + \infty\}$ et $m = \{-l \dots l\}$.

Le premier terme de cette somme est le potentiel associé au champ externe exprimé autour du centre \vec{r}_i , en supposant que ce champ est appliqué depuis le milieu hôte; le second terme est le potentiel créé au point \vec{r} par la particule i et le troisième terme est le potentiel créé par l'ensemble des autres particules. Le premier terme du potentiel externe peut aussi s'écrire :

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_h} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} d_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^l Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i) = -\vec{E}_0 \cdot \vec{r}, \tag{1.19}$$

où \vec{E}_0 est le champ électrique appliqué depuis l'extérieur, incident sur le système de particules. Après développement et identification des différents termes de cette expression, on obtient :

$$d_{i,0,0} = -\varepsilon_h \sqrt{4\pi} \vec{E}_0 \cdot \vec{r}_i, \quad d_{i,1,0} = -\varepsilon_h \sqrt{12\pi} E_{0iz}, \tag{1.20}$$

$$d_{i,1,1} = -\varepsilon_h \sqrt{6\pi} (iE_{0iy} - E_{0ix}), \quad d_{i,1,-1} = -\varepsilon_h \sqrt{6\pi} (iE_{0iy} + E_{0ix}), \tag{1.21}$$

où E_{0ix} , E_{0iy} et E_{0iz} sont les composantes du champ électrique \vec{E}_0 dans le repère cartésien de centre \vec{r}_i associé à la particule i .

Pour appliquer les conditions de continuité à la surface de la sphère i nous allons réécrire les potentiels en utilisant la propriété de translation [29] :

$$\frac{Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_j)}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^{l+1}} = \sum_{l',m'} Q_{l',m'}^{l,m}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) |\vec{r} - \vec{r}_i|^{l'} Y_{l',m'}(\vec{r} - \vec{r}_i), \tag{1.22}$$

avec

$$Q_{l',m'}^{l,m}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) = (-1)^{l+m} \frac{Y_{l+l',m'-m}^*(\vec{r}_j - \vec{r}_i)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|^{l'+l+1}} K_{l,m}^{l',m'}, \tag{1.23}$$

et

$$K_{lm}^{l'm'} = \sqrt{\frac{4\pi (2l+1) (l+l'+m-m')! (l'+l+m'-m)!}{(2l'+1) (2l+2l'+1) (l+m)! (l-m) (l'-m')! (l+m')!}}. \tag{1.24}$$

Le potentiel extérieur à la sphère i se réécrit alors :

$$\begin{aligned}
 U_i^{out} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_h} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} d_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^l Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
 &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_h} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} B_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^{-l-1} Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
 &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_h} \sum_{j \neq i} \sum_{l',m'} \frac{4\pi}{2l'+1} B_{j,l',m'} \sum_{l,m} Q_{l,m}^{l',m'}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) |\vec{r} - \vec{r}_i|^l Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_i).
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

La condition de continuité des potentiels à la surface de la sphère i :

$$U_i^{in} \Big|_{|\vec{r}-\vec{r}_i|=R_i} = U_i^{out} \Big|_{|\vec{r}-\vec{r}_i|=R_i} \tag{1.26}$$

conduit alors, par identification des coefficients des harmoniques sphériques qui forment une base, à :

$$A_{i,l,m} = d_{i,l,m} + B_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^{-2l-1} + \sum_{j \neq i} \sum_{l',m'} \frac{2l+1}{2l'+1} B_{j,l',m'} Q_{l,m}^{l',m'}(\vec{r}_j - \vec{r}_i). \tag{1.27}$$

La condition de continuité de la composante normale à la surface de la sphère i :

$$\epsilon_i \vec{\nabla} U_i^{in} \cdot \vec{n} \Big|_{|\vec{r}-\vec{r}_i|=R_i} = \epsilon_h \vec{\nabla} U_i^{out} \cdot \vec{n} \Big|_{|\vec{r}-\vec{r}_i|=R_i}, \tag{1.28}$$

où \vec{n} est le vecteur normal à la sphère i donne :

$$\epsilon_i l A_{i,l,m} = \epsilon_h \left[l d_{i,l,m} - (l+1) B_{i,l,m} |\vec{r} - \vec{r}_i|^{-2l-1} + \sum_{j \neq i} \sum_{l',m'} l \frac{2l+1}{2l'+1} B_{j,l',m'} Q_{l,m}^{l',m'}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \right]. \tag{1.29}$$

Par combinaison des relations (1.27) et (1.29), on obtient [30] :

$$B_{i,l,m} + \alpha_{i,l} d_{i,l,m} + \sum_{j \neq i} \sum_{l',m'} \alpha_{i,l} \frac{2l+1}{2l'+1} B_{j,l',m'} Q_{l,m}^{l',m'}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) = 0, \tag{1.30}$$

avec

$$\alpha_{i,l} = \frac{l(\epsilon_i - \epsilon_h)}{l\epsilon_i + (l+1)\epsilon_h} R_i^{2l+1}. \tag{1.31}$$

A titre d'exemple, pour un système de deux particules notées a et b , la relation (1.30) se réduit au système :

$$\begin{cases} B_{a,l,m} + \alpha_{a,l} d_{a,l,m} + \alpha_{b,l} \sum_{l',m'} B_{b,l',m'} (-1)^{l'+m'} \frac{2^{l+1}}{2^{l'+1}} \frac{Y_{l+l',m-m'}(\vec{r}_b - \vec{r}_a)}{|\vec{r}_b - \vec{r}_a|^{l'+l+1}} K_{l',m'}^{l,m} = 0 \\ B_{b,l,m} + \alpha_{b,l} d_{b,l,m} + \alpha_{a,l} \sum_{l',m'} B_{a,l',m'} (-1)^{l+m'} \frac{2^{l+1}}{2^{l'+1}} \frac{Y_{l+l',m-m'}(\vec{r}_b - \vec{r}_a)}{|\vec{r}_b - \vec{r}_a|^{l'+l+1}} K_{l',m'}^{l,m} = 0. \end{cases} \quad (1.32)$$

De manière générale, les coefficient $d_{i,l,m}$ étant des données du problème puisque associés au potentiel extérieur, la relation (1.30) est l'équation donnant la solution au problème de l'interaction de N sphères. Pour un couple (l, m) donné on est ramené, pour un système de N particules, à un système de N équations pour les N inconnues $B_{i,l,m}$ ($i = 1 \dots N$), chacune de ces équations résultant des conditions de continuité électrostatique à la surface de la sphère i .

1.2.2 Notion de constante diélectrique effective

La relation (1.30) nous montre qu'il est possible, en se limitant à un ordre multipolaire l , de résoudre rigoureusement le problème de l'interaction électrostatique entre les particules. Une fois les potentiels associés à ces N particules connus, il est possible de leur attribuer un moment dipolaire. Dans le cadre de cette approche dipolaire la densité volumique de moments dipolaires associée à ces particules définit la constante diélectrique effective pour le mélange des particules et du milieu hôte.

Le moment dipolaire associé à la particule i est donné pour $l = 1$. En prenant l'axe z_i du repère associé à la particule i selon la direction du champ exciteur \vec{E}_0 et en supposant que le milieu nanostructuré est de révolution autour de cet axe z_i , on ne retient que le cas $m = 0$ [29, 31]. Le moment dipolaire selon la direction du champ \vec{E}_0 est alors donné par : [17] :

$$p_i = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} B_{i,1,0}. \quad (1.33)$$

La susceptibilité diélectrique relative est définie par [32] :

$$\chi_{eff} = \varepsilon_{eff} - \varepsilon_h, \quad (1.34)$$

et la constante diélectrique effective du milieu est définie par

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h + \frac{\vec{P}}{\vec{E}}, \quad (1.35)$$

où \vec{E} représente le champ macroscopique dans le milieu effectif et \vec{P} la polarisation volumique associée aux inclusions relativement au milieu hôte. La constante diélectrique

s'écrit donc [32] :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h + \frac{1}{V} \sum_i \frac{p_i}{E} = \varepsilon_h + \frac{1}{V} \sum_i \frac{1}{E} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} B_{i,1,0}. \quad (1.36)$$

Notons que la notion de milieu effectif n'a de sens que si les particules peuvent être représentées par des dipôles. Ceci n'est possible que pour des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde du rayonnement dans ce milieu. Les moments dipolaires de ces particules peuvent néanmoins, dans le cas le plus général, inclure le couplage avec les termes multipolaires des autres particules. Notons également que le champ macroscopique E dans le milieu effectif dépend de la géométrie de ce milieu considéré. Par exemple, dans le cas d'un milieu effectif de géométrie sphérique, il est lié au champ externe \vec{E}_0 par [33] :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h}. \quad (1.37)$$

Dans le cas d'un milieu effectif sous forme de tranche dans le milieu hôte, il est lié au champ externe \vec{E}_0 par [33] :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_{eff}}. \quad (1.38)$$

L'expression des moments dipolaires que l'on obtient en résolvant le système (1.30) dépend également de la géométrie du milieu. En effet, si l'on souhaite résoudre ce problème, il est nécessaire d'avoir une connaissance parfaite du système c'est-à-dire de la taille, de la position et de la constante diélectrique de chaque sphère, ce qui est impossible en pratique. Une alternative consiste, à partir de ce système, à calculer un moment dipolaire moyen dont les caractéristiques dépendent cependant des caractéristiques de la moyenne effectuée. C'est pourquoi en pratique on préfère faire appel à des modèles simples de milieux effectifs tels que ceux de Maxwell-Garnett ou Bruggeman couramment utilisés pour représenter sans ambiguïté les milieux composites par un milieu effectif homogène équivalent.

1.3 Théorie de Maxwell-Garnett

Pourvu que les inhomogénéités soient de tailles caractéristiques beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière utilisée, il est possible de représenter la matière inhomogène par un milieu homogène équivalent appelé milieu effectif. Nous allons donner une approche simple de la théorie de Maxwell-Garnett, avec une démonstration et une discussion personnelles inspirées de différentes références citées tout au long de ce paragraphe, en approfondissant et discutant les résultats généralement donnés sans détails dans la littérature. La théorie de Maxwell-Garnett est une solution au problème du

milieu effectif établissant le lien entre les deux constituants d'un milieu nanostructuré binaire lorsque celui-ci est composé d'inclusions sphériques de permittivité diélectrique ε_i dans un milieu hôte de permittivité diélectrique ε_h (figure 1.3). Elle fait le lien entre la polarisabilité, grandeur intrinsèque du matériau à l'échelle microscopique ou nanoscopique, et des grandeurs macroscopiques tels que la constante diélectrique ou le champ électrique macroscopique dans le milieu composite. La démonstration de l'équation de Maxwell-Garnett peut se faire en trois étapes : tout d'abord il est nécessaire d'introduire la polarisabilité d'une sphère, ensuite nous calculons le champ local résultant de l'action des autres sphères. Enfin la constante diélectrique effective peut être calculée.

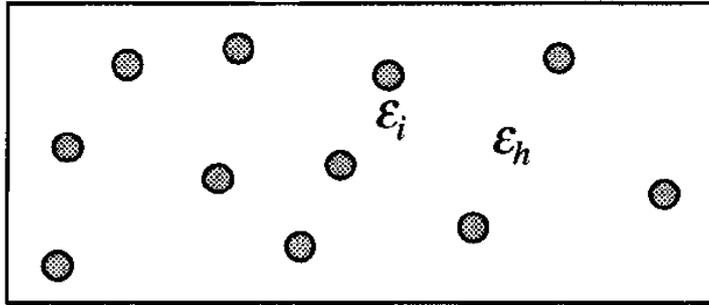


FIG. 1.3: Milieu composite pour l'approximation de Maxwell-Garnett [34].

1.3.1 Polarisation d'une sphère

La polarisabilité d'une inclusion sphérique de constante diélectrique ε_i dans un milieu hôte de constante diélectrique ε_h est donnée, dans le cadre de l'approximation dipolaire, en tenant compte des conditions de continuité à l'interface entre la sphère et le milieu hôte, par [17] :

$$\alpha = 3\varepsilon_h \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}. \quad (1.39)$$

On lui associe le moment dipolaire \vec{p} tel que :

$$\vec{p} = \alpha V \vec{E}_{loc}, \quad (1.40)$$

où \vec{E}_{loc} est le champ local incident sur cette sphère et V le volume de cette sphère. Dans les milieux denses, ce champ local est différent du champ macroscopique. Le champ macroscopique en un point du milieu matériel est la somme du champ appliqué depuis l'extérieur et du champ moyen créé par l'ensemble des dipôles du matériau. Le champ local sur un dipôle en particulier est la somme du champ appliqué depuis l'extérieur et du champ rayonné par l'ensemble des dipôles du matériau sauf le dipôle considéré en particulier. Le

champ reçu par ce dipôle est le champ local résultant de l'influence mutuelle entre lui et le reste du milieu matériel considéré.

1.3.2 Champ local de Lorentz

Soit une sphère S pour laquelle on cherche le champ local qui s'applique sur elle. Pour résoudre ce problème, le milieu composite entourant cette sphère est remplacé par un milieu effectif de polarisation volumique \vec{P} autour d'une cavité sphérique centrée sur la sphère S (figure 1.4). Le problème à résoudre est en fait celui de l'influence électrostatique mutuelle entre, d'une part, la sphère S qui rayonne un champ influant sur la polarisation à l'extérieur de la cavité et, d'autre part, la polarisation extérieure à la cavité qui participe au champ reçu par la sphère. Le champ local sur la sphère S est donc obtenu en calculant le champ dans la cavité lorsqu'on en soustrait la sphère S sans changer le champ macroscopique extérieur à la cavité.

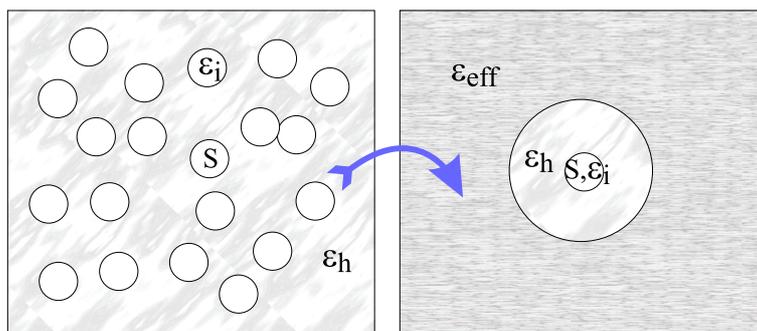


FIG. 1.4: Calcul du champ local sur la sphère S : situation réelle (gauche) et situation utilisée dans le calcul du champ local de Lorentz (droite).

Le champ local reçu par la sphère S dans une telle configuration est le champ de Lorentz. Il est la somme du champ macroscopique \vec{E} et du champ \vec{E}_{cav} créé localement par la charge surfacique de polarisation à l'interface de la cavité et du milieu effectif. En prenant l'axe z orienté selon la direction de polarisation du milieu effectif, la densité de charge surfacique est $P \cos \theta$ (figure 1.5). Le champ \vec{E}_{cav} associé à cette densité de charge créé au centre de la cavité est, par raison de symétrie, orienté selon la direction de polarisation extérieure à la cavité et donné par [35] :

$$\vec{E}_{cav} = \int_0^\pi \frac{1}{4\pi\epsilon_h a^2} (\vec{P} \cos \theta) (\cos \theta) (2\pi a \sin \theta) a d\theta = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_h}, \quad (1.41)$$

où a est le rayon de la cavité. Le champ local à l'intérieur de la cavité est donc :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_h}. \quad (1.42)$$

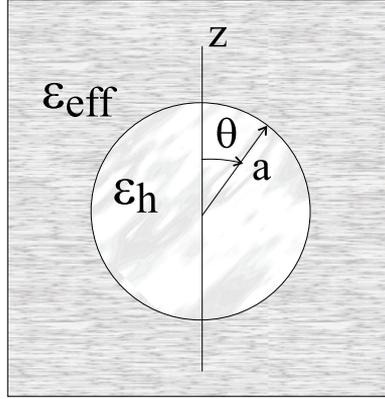


FIG. 1.5: Cavité utilisée pour le calcul du champ local de Lorentz.

1.3.3 Constante diélectrique effective

La polarisation totale volumique du milieu, en supposant que les inclusions repérées par l'indice i sont toutes faites du même matériau, est donc :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i = \frac{1}{V} \sum_i \alpha V_i \vec{E}_{loc} = f \alpha \vec{E}_{loc}, \quad (1.43)$$

où f est la fraction volumique des inclusions. Par définition, la polarisation volumique et la constante diélectrique sont liées, selon la relation (1.35), par :

$$\vec{P} = (\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h) \vec{E}. \quad (1.44)$$

Par combinaison de ces trois dernières relations, on obtient :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}. \quad (1.45)$$

C'est la relation de Maxwell-Garnett qui lie la constante diélectrique effective d'un milieu composite à celles de ses constituants. Pour établir cette formule, nous avons cherché la condition d'équilibre électrostatique au niveau local de la sphère S lorsque celle-ci rayonne sous l'effet d'un champ local, le champ extérieur à la cavité étant le champ macroscopique. Notons que l'on obtiendrait le même résultat en considérant une cavité plus large incluant la sphère S ainsi que d'autres sphères autour de la sphère S , les contributions de ces autres sphères s'annulant mutuellement [35].

1.3.4 Discussion

Les hypothèses introduites dans la formule de Maxwell-Garnett sont la représentation dipolaire de la sphère S et l'approximation du champ local de Lorentz pour le calcul des interactions entre sphères. Ce sont donc ces hypothèses qui délimitent le cadre d'application de cette formule. La représentation dipolaire est valide pour des sphères beaucoup plus petites que la longueur d'onde de sorte que l'hypothèse de l'électrostatique avec un champ homogène dans la sphère soit applicable. L'approximation de Maxwell-Garnett nécessite une topologie de sphères correctement séparées sans formation d'agrégats. L'hypothèse du champ de Lorentz porte également sur la topologie du matériau. Elle consiste à remplacer le matériau composite inhomogène, constitué de sphères discrètes dans un milieu hôte, autour de la sphère S par un milieu effectif homogène.

Un reproche souvent formulé à l'encontre de la théorie de Maxwell-Garnett est qu'elle ne tient pas compte explicitement de la taille et de la dispersion de taille des particules. La constante diélectrique étant une grandeur macroscopique, elle rend compte d'un effet moyen. Cette constante ne tient pas compte de la topologie locale du matériau considéré, notamment de la disparité en taille ou de la distribution spatiale de sphères. Les effets des disparités topologiques autour des différents sites des sphères sont ainsi annulés par moyennage. On peut néanmoins rencontrer ces disparités dans des situations très variées. Prenons par exemple le cas de deux environnements locaux différents représentés schématiquement sur la figure 1.6, l'un avec une faible disparité de taille, le second avec une disparité bien plus élevée. Même si en moyenne sur un grand nombre d'ensemble de sphères ces situations sont équivalentes, il est plus facile de remplacer le voisinage de la sphère S par un milieu homogène équivalent dans le premier cas que dans le deuxième, ce premier cas constituant le cas idéal pour l'application de la théorie de Maxwell-Garnett.

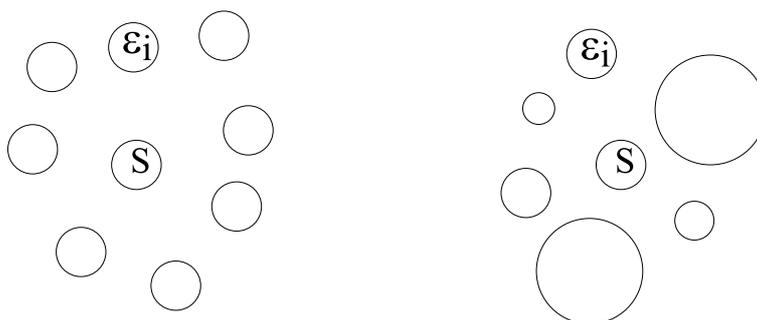


FIG. 1.6: Topologie de Maxwell-Garnett sans dispersion de taille (gauche) et avec dispersion de taille (droite).

Différents auteurs ont discuté, à partir d'un formalisme similaire à celui présenté dans le paragraphe 1.2, ces différents points [27–31, 33, 34, 36–39]. En toute rigueur, pour résoudre le problème de l'électrostatique dans un tel système, il est nécessaire de résoudre le système

d'équations linéaires (1.30), c'est-à-dire il faut connaître la distribution exacte de toutes les particules. Il est cependant possible en s'intéressant à des moments moyens de simplifier le problème dont l'expression peut être estimée à l'aide d'une distribution à deux ou trois particules. En particulier dans cette approximation, l'effet d'une dispersion en taille montrant un élargissement des pics d'absorption sur des métaux de Drude [28, 36, 37, 39] a été étudié d'un point de vue théorique. Cependant ces effets ne deviennent significatifs que lorsque la dispersion de taille est importante (de l'ordre de plusieurs fois la taille moyenne des particules). De plus, la forme de la distribution à deux particules a une grande influence sur le résultat de l'estimation théorique de la constante diélectrique effective. Il a été montré, en particulier, que les effets des multipôles sont nuls lorsque cette distribution est à symétrie sphérique et l'approximation de Maxwell-Garnett est alors valide quelque soit la valeur de la fraction volumique [29, 33]. Cependant, pour des fractions volumiques élevées l'hypothèse de la géométrie d'un ensemble de sphères séparées dans un milieu hôte n'est plus respectée. L'ensemble de ces travaux de nature théorique montre néanmoins une forte dépendance à la forme de la distribution à deux particules utilisée comme approximation essentielle dans ces calculs, ce qui constitue le point faible de ce genre d'approche. De plus, les résultats théoriques ainsi obtenus sont rarement comparés à l'expérience. Une des rares expériences est celle de Gittleman et collaborateur [40] qui ont montré que, même pour des fractions volumiques élevées (39%), la théorie de Maxwell-Garnett permet, comparativement à l'approximation de Bruggeman, de prédire correctement la position du plasmon de surface pour un système d'inclusions sphériques d'argent dans la silice.

En résumé, nous avons donné une démonstration et une description simples de la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett. Après avoir discuté des différentes hypothèses intervenant dans cette formule, on retiendra finalement que les limites d'application de la théorie de Maxwell-Garnett sont d'une part une géométrie de sphères bien séparées sans agrégats, ce qui implique une fraction volumique pas trop élevée (moins de 20%), et d'autre part une distribution en taille des sphères qui ne soit pas excessivement large, c'est-à-dire dont la largeur n'excède pas quelques fois la taille moyenne.

1.4 Théorie de Bruggeman

La théorie de Maxwell-Garnett donne la constante diélectrique d'un milieu composite dans une géométrie de sphères bien séparées sans agrégats, donc dans une situation où les deux composants jouent un rôle asymétrique. Notons que nous avons développé cette théorie pour un type unique de sphère mais elle peut être généralisée à des sphères constituées de matériaux différents pourvu que la géométrie de sphères séparées dans un milieu

hôte soit respectée. Le modèle de Bruggeman est destiné à un cas de figure différent où il n'y a plus de milieu hôte mais plusieurs constituants participant de façon symétrique au milieu effectif. Nous nous limitons pour l'illustration à deux constituants (figure 1.7).

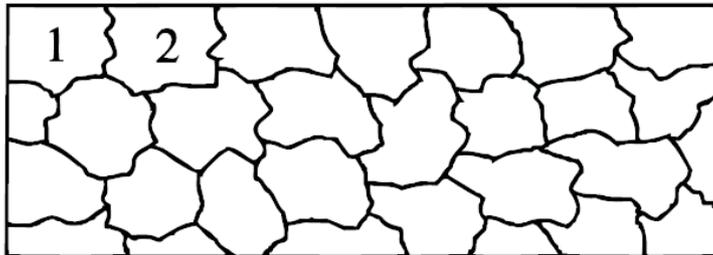


FIG. 1.7: Milieu composite à deux constituants pour l'approximation de Bruggeman [34].

1.4.1 Polarisabilité des inclusions

Supposons des inclusions de deux types de matériau 1 et 2 caractérisées par leur fonction diélectrique ε_1 et ε_2 . Une inclusion i en particulier est entourée d'autres inclusions des deux types. Le modèle de Bruggeman consiste à remplacer l'action des différents grains entourant l'inclusion i par l'action d'un milieu effectif. Autrement dit le milieu effectif joue le rôle de milieu hôte pour l'inclusion i (figure 1.8).

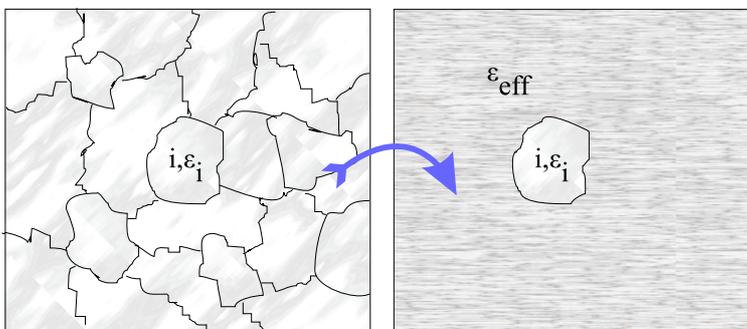


FIG. 1.8: Calcul de la polarisation de l'inclusion i : situation réelle (gauche) et situation utilisée dans le calcul de Bruggeman (droite).

En représentant cette inclusion i de type 1 (respectivement 2) par une inclusion sphérique, son moment dipolaire est donné par [17] :

$$\vec{p}_i = 3\varepsilon_{eff}V_i \frac{\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{1,2} + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E}. \quad (1.46)$$

Notons que cette fois, le champ excitateur sur l'inclusion est le champ macroscopique, incident depuis le milieu effectif. Il n'y a pas de champ local dû aux interactions mutuelles

entre inclusions puisque celles-ci sont déjà comptabilisées dans la représentation du milieu environnant par le milieu effectif. La polarisation de l'inclusion i est dûe uniquement à l'effet d'interface entre l'inclusion et le milieu effectif.

1.4.2 Constante diélectrique effective

La polarisation relative volumique moyenne de ce milieu est alors donnée par :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \frac{1}{V} \sum_i 3\varepsilon_{eff} V_{i_1} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E} + 3\varepsilon_{eff} V_{i_2} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E} \\ &= 3\varepsilon_{eff} f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E} + 3\varepsilon_{eff} f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E},\end{aligned}\quad (1.47)$$

où f_1 et f_2 sont les fractions volumiques associées aux inclusions de type 1 et 2 et V_{i_1} et V_{i_2} est le volume de la particule i si elle est de type 1 ou 2. Puisque le milieu hôte est le milieu effectif, cette polarisation relative au milieu effectif représente l'apport des inclusions sur la polarisation du milieu effectif. Elle est donc en moyenne nulle. Mathématiquement ceci se comprend en écrivant la susceptibilité diélectrique du milieu effectif. Par définition :

$$\chi_{eff} = \varepsilon_{eff} - \varepsilon_h, \quad (1.48)$$

où ε_h est la permittivité diélectrique du milieu hôte. Puisque le milieu hôte est le milieu effectif, la susceptibilité diélectrique est nulle. On obtient donc :

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0. \quad (1.49)$$

C'est la formule des milieux effectifs de Bruggeman. Notons que, dans une telle configuration, l'inclusion i excitée par le champ macroscopique E rayonne également en réaction un champ supplémentaire E' . Cependant la somme des champs E' créés par les différentes inclusions s'annule en moyenne, de sorte qu'on retrouve bien le champ macroscopique dans le milieu effectif. Notons encore qu'on obtient également cette formule de Bruggeman en prenant la formule de Maxwell-Garnett pour deux types d'inclusion 1 et 2 lorsque le milieu hôte est le milieu effectif.

1.4.3 Discussion

Le cadre d'application de cette approximation est différent de celui de Maxwell-Garnett. Elle est destinée à un composite où les deux constituants jouent un rôle symétrique, chose que l'on retrouve dans l'expression mathématique de la constante diélectrique effective en remplaçant le milieu 1 par le milieu 2 et inversement. Les approximations effectuées dans ce calcul sont d'une part la représentation de l'inclusion par une inclusion sphérique et

d'autre part la substitution des effets des inclusions par l'action d'un milieu effectif. Fu et collaborateurs [29] ont montré à partir d'un formalisme similaire à celui du paragraphe 1.2 que la théorie de Bruggeman n'était pas du tout adapté à une topologie d'inclusions sphériques dans un milieu hôte. Gittleman et collaborateur [40] ont également, montré même pour des fractions volumiques élevées (39%), que la théorie de Maxwell-Garnett donne des résultats théoriques en bien meilleur accord avec des résultats expérimentaux pour des inclusions sphériques d'argent dans la silice. Spanoudaki et collaborateur [41] ont montré en simulant un réseau de particules réparties de manière aléatoires que le modèle de Bruggeman convenait mieux aux systèmes avec dispersion en taille des inclusions, ceci étant cependant effectué pour une fraction volumique élevée (30%) et pour un matériau dont les caractéristiques ne sont pas données.

Puisque les deux constituants jouent un rôle symétrique, cette représentation ne convient pas pour un milieu constitué de sphères dans un milieu hôte. Il est en effet géométriquement impossible de représenter un composite où les deux composants jouent un rôle symétrique à partir de sphères, même si on considère une forme moyenne pour les inclusions. La théorie de Bruggeman est donc valable pour des fractions volumiques plus élevées que dans le cas de Maxwell-Garnett, dans des situations autour des conditions de percolation.

1.5 Conclusion du chapitre

Nous avons dans ce chapitre abordé différents éléments d'optique nécessaires à la compréhension de la réponse d'un milieu nanostructuré. Nous avons d'abord présenté les principales propriétés optiques de sphères métalliques isolées de taille nanométrique. Une sphère de taille nanométrique peut-être représentée par un dipôle dont les caractéristiques sont calculées par les lois de l'électrostatique. Ce caractère dipolaire donne lieu à la résonance de plasmon de surface dans le cas de métaux présentant un bon comportement d'électrons libres. Le comportement des métaux à l'échelle nanométrique est différent de celui à l'échelle macroscopique. Les propriétés optiques des métaux résultent de deux contributions : celle des électrons de conduction et celle des transitions interbandes. Dans les nanostructures, les électrons de conduction manifestent de manière prépondérante des effets de taille, l'ensemble des travaux présentés dans la littérature négligeant les effets de taille sur les transitions interbandes.

Par le biais de la théorie de l'optique de la matière nanostructurée, nous avons vu comment il est possible de tenir compte des interactions entre sphères en remplaçant celles-ci par un milieu homogène effectif équivalent. En utilisant un développement multipolaire, les interactions entre sphères peuvent être calculées à un ordre multipolaire donné.

Ceci nécessite néanmoins de connaître les caractéristiques physiques ainsi que la position de chacune de ces sphères en jeu, ou alors de faire intervenir des hypothèses statistiques.

Il existe deux théories plus simples alternatives à ce problème : le modèle de Maxwell-Garnett et l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman. Nous avons insisté plus longuement sur le modèle de Maxwell-Garnett qui est le plus adapté à notre situation. La théorie de Maxwell-Garnett consiste à remplacer l'action des sphères entourant une sphère donnée par l'action d'un milieu diélectrique homogène équivalent. Cette théorie convient pour des situations où les milieux composites sont constitués d'inclusions sphériques correctement séparées dans un milieu hôte. La théorie de Bruggeman consiste à traiter les deux constituants d'un milieu composite de manière symétrique, les inclusions constituant un milieu de polarisation volumique moyenne nulle dans un milieu effectif homogène. Elle se prête donc bien au cas de milieux à constituants jouant un rôle symétrique, proche des conditions de percolation.

Chapitre 2

Ellipsométrie et caractérisation de couches minces isotropes

L'étude optique des échantillons nanostructurés de cobalt que nous avons menée est basée sur l'ellipsométrie. L'ellipsométrie est une technique particulièrement adaptée à la caractérisation optique de couches minces, surtout lorsque l'étude se présente dans une configuration en réflexion. L'ellipsométrie est la mesure du changement d'état de polarisation après réflexion sur un échantillon. Elle fournit donc une signature indirecte mais néanmoins précise du matériau. C'est pourquoi l'interprétation des résultats passe par la construction d'un modèle représentant l'échantillon. La matière nanostructurée est néanmoins un sujet délicat, qui complique l'utilisation de l'optique et en particulier la modélisation associée à l'exploitation des données.

Il faut distinguer ellipsométrie conventionnelle et ellipsométrie généralisée. On parle d'ellipsométrie conventionnelle dans le cas de l'étude d'échantillons optiquement isotropes, ou dans des cas particuliers d'échantillons anisotropes présentant une matrice de réflexion de Jones diagonale comme les échantillons uniaxes ayant l'axe optique dans le plan d'incidence ou l'axe optique perpendiculaire au plan d'incidence. On parle d'ellipsométrie généralisée dans le cas de l'étude d'échantillons optiquement anisotropes, présentant une matrice de réflexion de Jones non diagonale. Nous ne discutons dans ce chapitre que de l'ellipsométrie conventionnelle. L'ellipsométrie généralisée sera abordée dans le chapitre 5. Après avoir fait quelques rappels sur la polarisation de la lumière et sa représentation mathématique, nous exposons dans ce chapitre les principes de l'ellipsométrie conventionnelle. Les différents types d'instruments sont ensuite présentés, en insistant davantage sur l'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments que nous avons utilisé pour cette étude. Enfin nous aborderons la question de l'exploitation des données ellipsométriques et de leur modélisation.

2.1 Polarisation de la lumière

L'étude de la polarisation de la lumière tient compte du caractère vectoriel du champ électromagnétique. Alors que la représentation scalaire est suffisante tant que l'interaction lumière-matière se traduit par une polarisation induite parallèle au champ électrique \vec{E} , elle devient insuffisante lorsque les propriétés optiques des cristaux étudiés sont anisotropes. Les différentes raisons qui imposent d'utiliser la nature vectorielle de la lumière sont essentiellement dues à la présence de discontinuité des propriétés optiques des milieux, à la nature biréfringente des matériaux cristallins et même à la nature des sources optiques [42]. La question qui se pose dans l'étude du caractère vectoriel de la lumière est de choisir le vecteur qui représente le champ électromagnétique. Dans le cas de milieux isotropes, il est d'usage d'utiliser le vecteur champ électrique \vec{E} tandis que dans les milieux anisotropes, le vecteur induction électrique \vec{D} est mieux adapté. Dans ce paragraphe, nous nous limitons au cas isotrope, si bien que vecteur champ électrique \vec{E} est suffisant. Selon la théorie électromagnétique de Maxwell, la lumière peut être représentée comme une onde composée d'un vecteur champ électrique $\vec{E}(x, y, z, t)$ et d'un vecteur champ magnétique $\vec{H}(x, y, z, t)$. Ces deux vecteurs, perpendiculaires entre eux, vibrent à la même fréquence perpendiculairement à la direction de propagation. L'étude de la polarisation d'une onde optique consiste à déterminer l'évolution temporelle du vecteur \vec{E} en un point donné de l'espace. Nous rappelons dans ce paragraphe les généralités sur l'état de polarisation de la lumière puis nous en décrivons sa représentation par le formalisme de Jones et celui de Stokes-Müller.

2.1.1 Etat de polarisation d'une onde plane

Pour une onde plane monochromatique de pulsation ω se propageant dans un milieu isotrope selon l'axe \vec{u}_z , le vecteur champ électrique peut s'écrire dans un système d'axes orthogonaux :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = E_x \vec{u}_x + E_y \vec{u}_y, \quad (2.1)$$

où :

$$E_x = A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x) \text{ et } E_y = A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y). \quad (2.2)$$

A_x et A_y sont les amplitudes des vibrations ; $\omega = 2\pi\nu$ est la fréquence angulaire ; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le module du vecteur d'onde et δ_x et δ_y sont les phases initiales des vibrations. Si la différence de phase à l'origine $\delta = \delta_y - \delta_x$ est constante, l'onde est polarisée. L'état de polarisation d'une onde plane monochromatique dans un milieu homogène décrit, en un point fixe de l'espace, l'évolution temporelle du vecteur champ électrique. De la manière la plus générale, l'état de polarisation est elliptique. On distingue une polarisation droite ou gauche suivant le sens de parcours de cette ellipse. L'ellipse est également caractérisée

par son angle d'orientation Θ et son angle d'ellipticité ϵ (figure 2.1) donnés par :

$$\tan 2\Theta = -\tan 2\Phi \cos \delta, \quad (2.3)$$

$$\sin 2\epsilon = -\sin 2\Phi \sin \delta, \quad (2.4)$$

où $\tan \Phi = \frac{A_x}{A_y}$ et $\delta = \delta_y - \delta_x$.

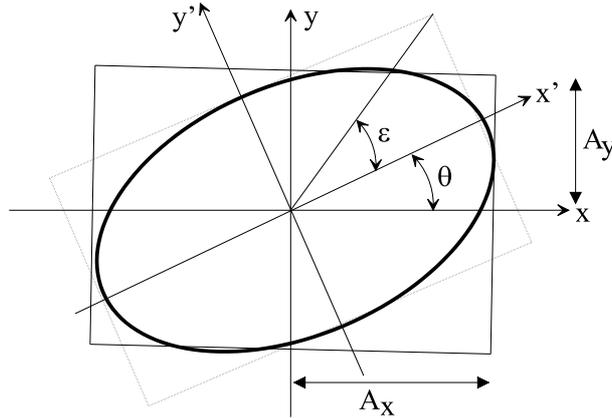


FIG. 2.1: Paramètres de l'état de polarisation elliptique.

La forme de la polarisation elliptique de la lumière est représentée sur la figure 2.2 pour diverses valeurs du déphasage δ . L'ellipse devient un cercle et la polarisation est dite circulaire lorsque les amplitudes A_x et A_y sont égales et la différence de phase δ est égale à $\pm\pi/2$. L'ellipse est dégénérée en une droite et la polarisation est dite rectiligne lorsque les phases des deux composantes sont égales, à π près, le rapport des amplitudes A_x et A_y déterminant alors l'orientation de cette droite.

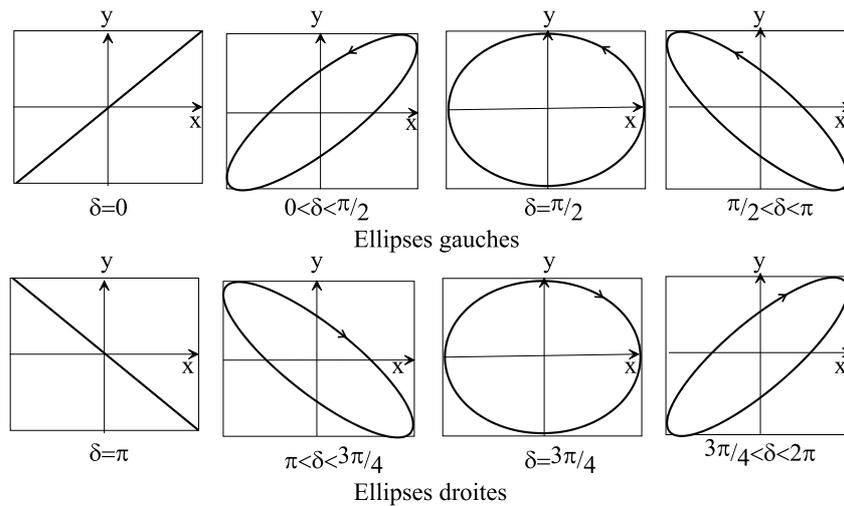


FIG. 2.2: Différentes formes de la polarisation elliptique en fonction du déphasage entre les deux composantes de base.

2.1.2 Représentation matricielle de Jones de l'état de polarisation

L'état de polarisation d'une lumière se propageant dans la direction \vec{u}_z est entièrement déterminé par les amplitudes et les phases relatives des composantes de \vec{E} . On peut donc le représenter par le vecteur de Jones :

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} |E_x|e^{i\delta_x} \\ |E_y|e^{i\delta_y} \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

L'intensité associée à cette onde peut s'obtenir en additionnant les carrés des amplitudes le long des deux directions orthogonales :

$$I = |E_x|^2 + |E_y|^2. \quad (2.6)$$

Un système optique peut alors être associé à une matrice de transfert. Si \vec{E}_e est le vecteur de Jones de la lumière incidente et \vec{E}_s celui de la lumière émergente de ce système optique, il est possible d'écrire :

$$\vec{E}_s = T \cdot \vec{E}_e, \quad (2.7)$$

où T représente la matrice de Jones du système ou matrice de transfert. Si le système optique est composé de N éléments caractérisés chacun par une matrice de transfert, alors la formule (2.7) reste toujours valable de proche en proche :

$$\vec{E}_s = T_N \cdot T_{N-1} \dots T_2 \cdot T_1 \cdot \vec{E}_e. \quad (2.8)$$

On remarque que la première matrice du produit T_N est la matrice de transfert du dernier élément traversé.

2.1.3 Représentation matricielle de Stokes-Müller de l'état de polarisation

Les concepts de matrices et vecteurs de Jones supposent que la lumière soit totalement polarisée, c'est-à-dire que les vibrations des deux états de base de la lumière varient selon une relation de phase parfaitement définie dans le temps. Lorsque cette relation de phase prend un caractère aléatoire en fonction du temps, on parle de lumière dépolarisée ou partiellement polarisée. Cette lumière n'a pas de représentation sous la forme de Jones. Elle peut néanmoins être représentée par un vecteur de Stokes défini par [42] :

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_0 \\ \langle I_x - I_y \rangle \\ \langle I_{+45} - I_{-45} \rangle \\ \langle I_D - I_G \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

$\langle \dots \rangle$ symbolisant une moyenne temporelle, I_0 étant l'intensité de l'onde, I_x , I_y , I_{+45} , I_{-45} , I_D et I_G étant respectivement les composantes de l'intensité selon les directions de polarisation linéaire d'axe x , linéaire d'axe y , linéaire d'axe incliné à $+45^\circ$, linéaire d'axe incliné à -45° , circulaire droite et circulaire gauche, c'est-à-dire :

$$I_0 = \langle E_x^2(t) \rangle + \langle E_y^2(t) \rangle \quad (2.10)$$

$$I_x - I_y = \langle E_x^2(t) \rangle - \langle E_y^2(t) \rangle \quad (2.11)$$

$$I_{+45} - I_{-45} = 2\langle E_x(t)E_y(t) \cos(\delta_y(t) - \delta_x(t)) \rangle \quad (2.12)$$

$$I_D - I_G = 2\langle E_x(t)E_y(t) \sin(\delta_y(t) - \delta_x(t)) \rangle \quad (2.13)$$

Notons que cette définition du vecteur de Stokes introduit deux niveaux de moyennage pour tenir compte des effets de dépolarisation de la lumière. Cependant, en pratique, ce double moyennage est effectué directement au niveau du détecteur. Lorsque la lumière est parfaitement polarisée, l'égalité suivante est vérifiée :

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2. \quad (2.14)$$

Si la lumière n'est que partiellement polarisée, la relation précédente est transformée en :

$$S_0^2 > S_1^2 + S_2^2 + S_3^2. \quad (2.15)$$

On définit alors le degré de polarisation de la lumière par :

$$p = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}. \quad (2.16)$$

On peut alors décomposer une lumière quelconque en une somme d'une composante polarisée \vec{S}_p et d'une composante dépolarisée \vec{S}_d :

$$\vec{S} = \vec{S}_p + \vec{S}_d = \begin{pmatrix} pS_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (1-p)S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Une lumière partiellement polarisée peut donc être représentée par un vecteur de Stokes. Un système optique éventuellement dépolarisant peut être représenté par une

matrice de Müller qui lie le vecteur de Stokes de la lumière incidente \vec{S}_e au vecteur de Stokes de la lumière émergente \vec{S}_s de ce système selon :

$$\vec{S}_s = M \cdot \vec{S}_e. \quad (2.18)$$

M est la matrice de Müller de l'élément ou de l'échantillon. Lorsque celui-ci n'introduit pas de dépolarisation de la lumière, la matrice de Müller M se déduit de la matrice de Jones J par [43–45] :

$$M = A (J \otimes J^*) A^{-1}, \quad (2.19)$$

où

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -i & i & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

Cette relation n'est plus vraie dans le cas d'un échantillon dépolarisant. On peut néanmoins de manière générale écrire une matrice de Müller sous forme d'une somme de deux composantes selon [43, 45] :

$$M = pM_J + (1 - p)M_D. \quad (2.21)$$

p est ici le coefficient de dépolarisation, non plus associé à un vecteur de Stokes, mais associé cette fois à une matrice de Müller. M_J est une matrice de Müller-Jones, c'est à dire une matrice de Müller dérivée d'une matrice de Jones selon la relation (2.19) et M_D est la matrice d'un dépolariseur pur c'est-à-dire

$$M_D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

2.2 Ellipsométrie

Il existe une multitude de montages d'étude de l'état de polarisation d'une lumière réfléchi sur un échantillon. Ils comportent toujours une source lumineuse, un générateur d'état de polarisation, un système étudié, un analyseur d'état de polarisation et un détecteur d'intensité. On distingue principalement trois types d'ellipsomètres : l'ellipsomètre à annulation, l'ellipsomètre à modulation de phase et l'ellipsomètre à élément(s) tournant(s). Ces techniques sont toutes décrites dans l'ouvrage de référence sur l'ellipsométrie édité par Azzam et Bashara [46].

2.2.1 Principe de l'ellipsométrie

Lorsqu'un faisceau lumineux se réfléchit sur une surface plane, son état de polarisation est modifié. Le champ électrique \vec{E} caractérisant l'onde incidente est représenté par deux composantes orthogonales, notées E_p^i et E_s^i , correspondant respectivement aux composantes parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence défini par le rayon incident et la normale à la surface. Les composantes du vecteur champ électrique de la lumière réfléchie sont notées E_p^r et E_s^r (figure 2.3).

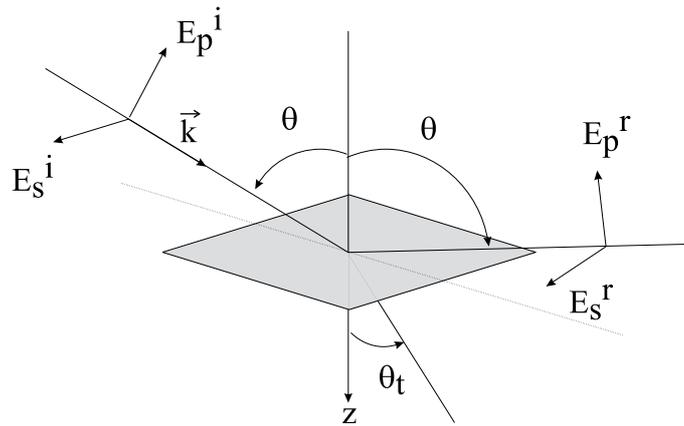


FIG. 2.3: Réflexion et transmission d'une onde plane monochromatique sur une surface plane séparant les deux milieux 0 et 1. θ et θ_t sont, respectivement, les angles d'incidence et de réfraction.

La matrice de Jones R relie ces composantes du vecteur champ électrique avant et après réflexion :

$$\begin{bmatrix} E_p^R \\ E_s^R \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} E_p^I \\ E_s^I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix}. \quad (2.23)$$

La matrice de Jones R est diagonale si le milieu est isotrope ou s'il est anisotrope uniaxe avec l'orientation de son axe optique se retrouvant dans une situation particulière (par exemple l'axe optique normal à la surface). Les coefficients de réflexion complexes r_p et r_s caractérisant la réflexion sont définis par les deux quantités suivantes :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)} = |r_p| e^{i\delta_p}, \quad (2.24)$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} = |r_s| e^{i\delta_s}, \quad (2.25)$$

leur module $|r_p|$ et $|r_s|$ représentant la modification de l'amplitude et leurs arguments, δ_p et δ_s , le changement de phase dû à la réflexion. Le changement de l'état de polarisation, qui résulte de la différence de comportement en amplitude et en phase des ondes p et s ,

peut alors être caractérisé par le rapport

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (2.26)$$

avec $\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ (rapport des modules) et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ (différence de phase).

Les angles Ψ ($0 \leq \Psi < \frac{\pi}{2}$) et Δ ($0 \leq \Delta < 2\pi$), caractéristiques de la surface étudiée, sont les angles ellipsométriques faisant objet de la mesure ellipsométrique. Dans un milieu isotrope, ils ne dépendent que de la longueur d'onde λ et de l'angle d'incidence θ . Le rapport ρ est en général complexe et de module différent de l'unité, c'est-à-dire que les deux composantes de la vibration incidente sont différemment atténuées et retardées par la réflexion. Dans la plupart des cas, une modélisation de la structure de l'échantillon est nécessaire pour accéder aux constantes optiques à partir des mesures des angles ellipsométriques Ψ et Δ . Les différents modèles généralement utilisés sont : le substrat nu, une couche sur substrat ou un système multicouches sur substrat.

2.2.2 L'ellipsomètre à annulation

Cette technique est basée sur la caractérisation de la lumière réfléchie par la recherche d'un minimum du flux réfléchi. Ce montage, initialement proposé par Drude il y a plus d'un siècle [47–49], est encore largement utilisé du fait de sa simplicité. Il comprend une source monochromatique, un polariseur, un compensateur (généralement une lame quart d'onde) et un analyseur (figure 2.4).

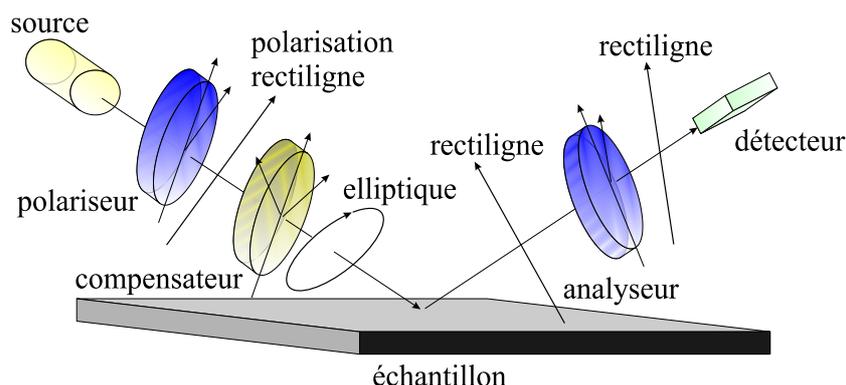


FIG. 2.4: Schéma d'un ellipsomètre à extinction

Le flux est nul lorsque la lame quart d'onde est orientée de manière à transformer la vibration elliptique réfléchie par l'échantillon en une vibration rectiligne, qui peut ensuite être éteinte par l'analyseur. Cette méthode simple et précise permet le calcul direct des angles Ψ et Δ . Cependant, même automatisée, elle demeure relativement lente (la

recherche du minimum d'intensité limite la rapidité des mesures). De plus, l'emploi d'une lame quart d'onde ne permet pas au montage d'effectuer des mesures à plusieurs longueurs d'onde qui donneraient davantage d'information sur l'échantillon. A la fin des années 60, grâce aux progrès réalisés en électronique et informatique, les ellipsomètres manuels à extinction ont été progressivement remplacés par des ellipsomètres automatiques à modulateur de phase ou à élément(s) tournant(s).

2.2.3 L'ellipsomètre à modulateur de phase

Cet instrument a été proposé par Jaspersen et Schnatterly [50]. Par rapport au montage d'un ellipsomètre classique (source, polariseur, compensateur, analyseur, détecteur), le compensateur est remplacé ici par un modulateur photoélastique. Ce dernier consiste généralement en un barreau de silice collé à un cristal de quartz piézoélectrique. L'excitation du cristal à la fréquence Ω induit une onde stationnaire de contrainte uniaxiale dans le barreau de silice qui crée une biréfringence modulée $\delta = A \sin(\Omega t)$. L'amplitude A est proportionnelle à la tension d'excitation du cristal et inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

La fréquence de modulation élevée autorise une grande vitesse d'acquisition [51], c'est là un avantage de ce montage. Cependant son utilisation requiert une électronique performante, capable d'assurer la saisie du signal et son traitement à une fréquence compatible avec la fréquence de modulation élevée (environ 50 kHz). Le modulateur devra être calibré en fonction de la longueur d'onde et la tension d'excitation asservie à celle-ci.

2.2.4 Les ellipsomètres photométriques à élément(s) tournant(s)

Dans un ellipsomètre, on appelle élément tournant un élément agissant sur la polarisation et tournant avec une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique du système. Le polariseur, l'analyseur ou le compensateur peuvent jouer ce rôle, ce qui conduit à trois types d'ellipsomètre à élément tournant : analyseur tournant, polariseur tournant, compensateur tournant [52–55]. Il existe également des instruments à plusieurs éléments tournant destinés à la caractérisation d'échantillons anisotropes ; nous en discuterons dans le chapitre sur l'ellipsométrie généralisée.

L'ellipsomètre à analyseur ou à polariseur tournant est décrit sur la figure 2.5. Le signal recueilli par le détecteur est une fonction des azimuts du polariseur et de l'analyseur, des angles ellipsométriques et des caractéristiques de la source. La suppression de la lame quart d'onde rend ces appareils achromatiques dans une large bande spectrale. Il présente néanmoins des inconvénients, surtout l'indétermination sur le signe de la phase

Δ . Le montage à polariseur tournant, dans sa version à deux éléments, est sensible à la polarisation résiduelle de la source, tandis que pour le montage à analyseur tournant, le détecteur doit être insensible à l'état de polarisation. L'ellipsomètre à compensateur tournant permet de s'affranchir de toutes ces contraintes. Il donne les angles ellipsométriques sans indétermination sur le signe de Δ .

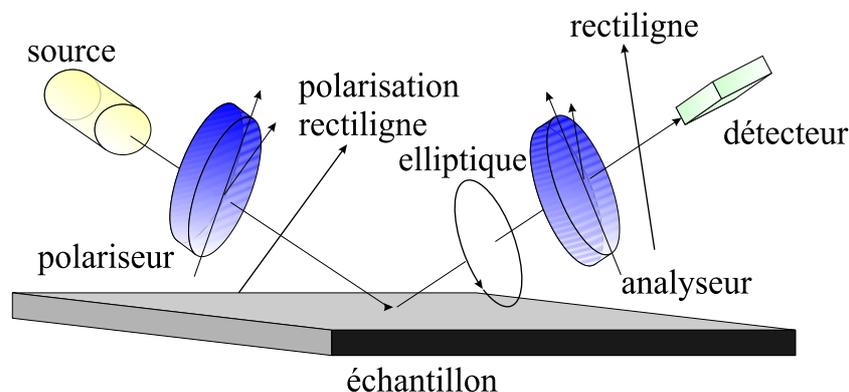


FIG. 2.5: Schéma d'un ellipsomètre photométrique à élément tournant

Le temps d'acquisition d'une mesure ellipsométrique sur tout un domaine spectral dépend principalement du type de détecteur utilisé. En employant des monochromateurs disposant d'un prisme et d'un réseau, plusieurs minutes sont nécessaires pour établir des spectres de Ψ et Δ dans le domaine du visible par exemple. Par contre la nouvelle génération d'ellipsomètres spectroscopiques utilisant des détecteurs multiples ou des détecteurs à barrettes à photodiodes associés à un élément disperseur peuvent être utilisés pour des suivis en temps réel avec des temps d'acquisition de l'ordre de 20 millisecondes [56,57].

2.3 L'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments

L'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments (PRPSE pour polarizer-rotating polarizer-sample-ellipsometer) [58,59] a été réalisé et perfectionné dans notre laboratoire à partir d'éléments fournis par la société SOPRA (deux moteurs pas à pas, le monochromateur, l'électronique de commande des moteurs et de comptage ainsi que le programme de gestion de ces éléments). L'ellipsomètre PRPSE permet de réaliser des spectres ellipsométriques en éliminant les perturbations des mesures dues à la polarisation résiduelle de la source. Cependant, le temps d'acquisition d'un spectre (généralement quelques minutes) ne permet pas des suivis de phénomènes surfaciques à évolution rapide. Ce dispositif a été à la base de différents travaux, en particulier l'étude des propriétés optiques de métaux liquides [60], la mesure de réactivité des métaux [61–63], la

caractérisation de membranes d'alumine poreuses [64] et la caractérisation de substrat anisotrope [65–68]. Nous décrivons dans ce paragraphe le dispositif expérimental incluant le montage optique et le traitement électronique. Le principe de la mesure sera présenté ainsi que la procédure de calibrage de l'instrument. Nous mettrons enfin en évidence l'intérêt de la mesure en double-zone.

2.3.1 Description du montage PRPSE

Le schéma de principe de l'ellipsomètre PRPSE est donné sur la figure 2.6. L'ensemble des éléments le constituant sont commandés par ordinateur. La source lumineuse est une lampe à arc Xénon haute pression de 75 W (de faible puissance mais de très forte luminance), à polarisation résiduelle très faible. Elle émet dans tout le spectre visible, le proche ultraviolet et le proche infrarouge (de $0,3 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$). Afin d'aligner parfaitement les différents éléments optiques du montage, il est possible de substituer un laser He-Ne à la lampe Xénon à l'aide d'un jeu de miroirs. Un faisceau parallèle est créé à l'aide d'un achromat en silice et de diaphragmes. Leur diamètre et leur espacement conditionnent la divergence du faisceau qui peut être réduite à $0,03^\circ$ [69].

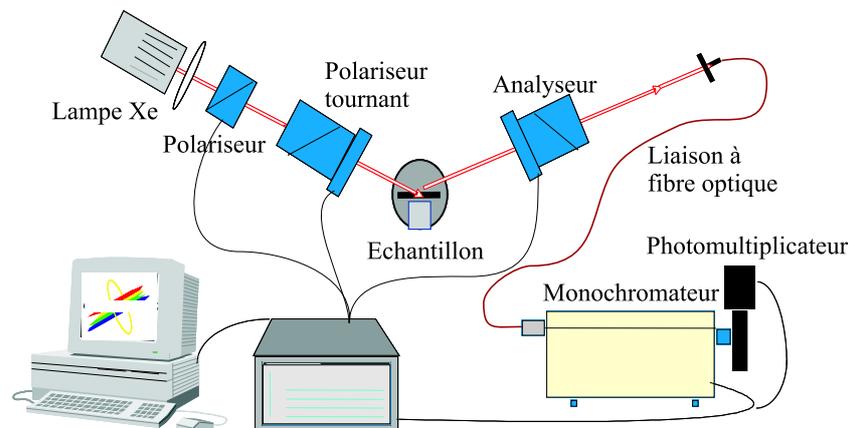


FIG. 2.6: Schéma du montage de l'ellipsomètre spectroscopique PRPSE.

Le rayon traverse un premier polariseur fixe monté sur l'axe d'un moteur pas à pas ayant pour rôle d'imposer une polarisation linéaire au faisceau incident et ainsi d'éliminer l'influence de toute polarisation résiduelle de la source. Le faisceau est ensuite modulé par un polariseur tournant entraîné par un moteur pas à pas à la vitesse de rotation de 10 tours par seconde. Il est ensuite réfléchi sur l'échantillon placé verticalement sur un goniomètre ; puis il traverse un analyseur également monté sur l'axe d'un moteur pas à pas. Les deux polariseurs et l'analyseur sont de types «Ronchon». La précision de positionnement de ces éléments est de $0,01^\circ$.

A la sortie de l'analyseur le faisceau est focalisé sur l'entrée d'une fibre optique. Celle-ci guide le faisceau lumineux jusqu'au système de détection. Le système de détection comprend un double monochromateur, composé d'un réseau et d'un prisme, couplé à un photomultiplicateur et d'une baie contenant l'électronique de comptage et de commande des différents moteurs. Le photomultiplicateur, utilisé comme compteur de photons, fonctionne de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge (0,25 μm à 0,9 μm). Les photons incidents sont sources d'impulsions électriques qui sont comptabilisées dans huit compteurs par demi-tour du polariseur. Chaque compteur est donc incrémenté pendant un seizième de tour du polariseur tournant. Les sommes recueillies dans chaque compteur permettent d'aboutir aux coefficients de Fourier du montage par combinaison linéaire des contenus des différents compteurs.

2.3.2 Principe de la mesure

L'ellipsométrie photométrique à élément tournant détermine les angles ellipsométriques à partir du flux lumineux détecté. Le deuxième polariseur tournant à la vitesse angulaire $\Omega = 2\pi f$, le flux transmis est une fonction périodique de période $\frac{2\pi}{\Omega}$. On peut le décomposer en série de Fourier. Le flux lumineux reçu par le détecteur a été calculé par la méthode de Stokes-Müller [69] ; il a pour expression :

$$I = I_0 (a_0 + a_{2c} \cos 2P_t + a_{2s} \sin 2P_t + a_{4c} \cos 4P_t + a_{4s} \sin 4P_t), \quad (2.27)$$

où $I_0 a_0$ est le flux moyen de la lumière incidente et $P_t = \Omega t$ est l'azimut de l'axe de transmission du polariseur tournant au temps t par rapport au plan d'incidence. Les coefficients de Fourier de cette expression $a_0, a_{2c}, a_{2s}, a_{4c}$ sont donnés par [69] :

$$a_0 = \frac{1}{2} (2 + \cos 2P \cos 2A - \cos 2P \cos 2\Psi - 2 \cos 2A \cos 2\Psi + \cos \Delta \sin 2P \sin 2A \sin 2\Psi) \quad (2.28)$$

$$a_{2c} = \cos 2P + \cos 2A - \cos 2\Psi - \cos 2P \cos 2A \cos 2\Psi \quad (2.29)$$

$$a_{2s} = \sin 2P - \cos 2A \cos 2\Psi \sin 2P + \cos \Delta \sin 2A \sin 2\Psi \quad (2.30)$$

$$a_{4c} = \frac{1}{2} (\cos 2P \cos 2A - \cos 2P \cos 2\Psi - \cos \Delta \sin 2P \sin 2A \sin 2\Psi) \quad (2.31)$$

$$a_{4s} = \frac{1}{2} (\cos 2A \sin 2P - \cos 2\Psi \sin 2P + \cos 2P \cos \Delta \sin 2A \sin 2\Psi) . \quad (2.32)$$

Ces coefficients de la série de Fourier sont des grandeurs liées au flux optique. En pratique un facteur G appelé gain est introduit par la chaîne de mesure, comprenant notamment le détecteur et les circuits électroniques associés. La quantité réellement mesurée

à la sortie du détecteur suivi de son électronique de comptage est de la forme :

$$I_{mes} = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2P_t + \alpha_{2s} \sin 2P_t + \alpha_{4c} \cos 4P_t + \alpha_{4s} \sin 2P_t, \quad (2.33)$$

avec $\alpha_k = G.a_k$ et $k=0,2c,2s,4c,4s$.

Dans la formule (2.33), on considère implicitement que l'origine des temps ($t = 0$) est l'instant où l'axe de transmission du polariseur tournant passe par le plan d'incidence. Pratiquement, on mesure les composantes α_i par rapport à un instant d'origine différent ($t = t_0$), imposé par le montage mécanique de l'élément tournant. La position de l'axe de transmission du polariseur ne correspond pas en fait à la position de référence électronique du moteur qui commande le début de l'opération de comptage, si bien que l'intensité effectivement mesurée a la forme :

$$I(t) = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2\Omega t' + \alpha_{2s} \sin 2\Omega t' + \alpha_{4c} \cos 4\Omega t' + \alpha_{4s} \sin 4\Omega t', \quad (2.34)$$

avec $t' = t - t_0$. A l'instant $t' = 0$, l'axe de transmission occupe une position caractérisée par l'angle P_0 de cet axe par rapport au plan d'incidence, déterminé lors du calibrage de l'appareillage. En posant $P_t = \Omega t$, $P'_t = \Omega t'$ et $P_0 = \Omega t_0$, alors $P'_t = P_t - P_0$ et l'expression (2.34) devient :

$$I(t) = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2(P_t - P_0) + \alpha_{2s} \sin 2(P_t - P_0) + \alpha_{4c} \cos 4(P_t - P_0) + \alpha_{4s} \sin 4(P_t - P_0) \quad (2.35)$$

Les coefficients effectivement déterminés par la méthode de comptage sont donc des coefficients α'_i définis par :

$$\alpha'_0 = \alpha_0, \quad (2.36)$$

$$\alpha'_{2c} = \alpha_{2c} \cos 2P_0 - \alpha_{2s} \sin 2P_0, \quad (2.37)$$

$$\alpha'_{2s} = \alpha_{2c} \sin 2P_0 + \alpha_{2s} \cos 2P_0, \quad (2.38)$$

$$\alpha'_{4c} = \alpha_{4c} \cos 4P_0 - \alpha_{4s} \sin 4P_0, \quad (2.39)$$

$$\alpha'_{4s} = \alpha_{4c} \sin 4P_0 + \alpha_{4s} \cos 4P_0. \quad (2.40)$$

Ils sont déterminés par combinaison linéaire des contenus des huit différents compteurs (voir annexe E). Une fois ces coefficients déterminés, et connaissant P_0 grâce à la procédure de calibrage, les coefficients α_i définis par les expressions (2.28) à (2.32) et (2.33) sont obtenus en résolvant le système :

$$\alpha_0 = \alpha'_0, \quad (2.41)$$

$$\alpha_{2c} = \alpha'_{2c} \cos 2P_0 + \alpha'_{2s} \sin 2P_0, \quad (2.42)$$

$$\alpha_{2s} = -\alpha'_{2c} \sin 2P_0 + \alpha'_{2s} \cos 2P_0, \quad (2.43)$$

$$\alpha_{4c} = \alpha'_{4c} \cos 4P_0 + \alpha'_{4s} \sin 4P_0, \quad (2.44)$$

$$\alpha_{4s} = -\alpha'_{4c} \sin 4P_0 + \alpha'_{4s} \cos 4P_0. \quad (2.45)$$

Ils servent à déterminer les paramètres ellipsométriques de l'échantillon étudié. Notons que dans le chapitre 6 nous déterminerons l'expression de ces coefficients de Fourier dans le cas d'échantillons anisotropes.

2.3.3 Calcul des angles ellipsométriques

L'inversion analytique des équations (2.28) à (2.32) conduit à :

$$\tan \Psi = \frac{\operatorname{sgn}(A) \tan A \sqrt{B_1 + 2(1 - 2 \cos 2P)B_2}}{\sqrt{B_1 - 2(1 + 2 \cos 2P)B_2}}, \quad (2.46)$$

$$\cos \Delta = \frac{2 \operatorname{sgn}(A)(\alpha_{4s} \cos 2P - \alpha_{4c} \sin 2P)}{\sqrt{B_1^2 - 4(1 - 4 \cos^2 2P)B_2^2 - 8B_1B_2 \cos(2P)}}, \quad (2.47)$$

avec $B_1 = 2\alpha_{4c} + \alpha_{2c} \cos 2P + \alpha_{2s} \sin 2P$ et $B_2 = \alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P$. sgn est la fonction signe, égale à $+1$ si la quantité évaluée est positive, égale à -1 si la quantité évaluée est négative.

La mesure des paramètres α_{2c} , α_{2s} , α_{4c} et α_{4s} permet donc de déterminer les paramètres $\cos \Delta$ et $\tan \Psi$ sans connaître la valeur absolue du flux, c'est là un avantage certain de l'ellipsométrie par rapport à d'autres techniques comme la réflectivité. Le fait de mesurer $\cos \Delta$ et non Δ présente néanmoins deux inconvénients : Δ n'est connu qu'à π près et la mesure précise de Δ pour certains échantillons pour lesquels $\cos \Delta$ est très proche de ± 1 est délicate puisque l'expression de la différentielle

$$d\Delta = \frac{-d(\cos \Delta)}{\sin \Delta} \quad (2.48)$$

prédit une erreur importante. Ce cas est rencontré lorsque le déphasage à la réflexion entre les deux composantes p et s est faible, c'est-à-dire lors de la réflexion sur des surfaces transparentes.

2.3.4 Calibrage de l'ellipsomètre

La procédure de calibrage permet de positionner l'ensemble des éléments optiques par rapport à un plan de référence. Lorsque le montage inclut un échantillon, c'est le plan d'incidence qui est choisi comme référence. En fin de calibrage, les positions des axes de

transmission de l'analyseur, du polariseur tournant et du polariseur fixe permettant leur alignement avec le plan d'incidence doivent être connues. L'angle P_0 , qui caractérise la position de l'axe de transmission du polariseur tournant en début de comptage («top zéro») par rapport au plan d'incidence, doit être déterminé.

Cette opération est à effectuer avant toute série de mesures. Elle est primordiale car elle influe directement sur la précision du résultat. Effectivement, les erreurs d'azimut se répercutent sur les coefficients de Fourier ainsi que sur les angles ellipsométriques Ψ et Δ sous forme d'erreurs systématiques. Une procédure spécifique à l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments a été mise au point au laboratoire. Nous utilisons la méthode de calibrage par le module, qui consiste à définir une fonction (en utilisant les modules des harmoniques deux et quatre), appelée «résiduelle», qui présente un extremum lorsque l'azimut de l'élément optique étudié, se trouve exactement dans le plan d'incidence [69,70].

2.3.5 Erreurs systématiques et mesure double-zone

Dans notre montage, on distingue deux types d'erreurs systématiques : les erreurs d'ellipticité et les erreurs d'azimut. Les erreurs d'ellipticité proviennent des imperfections des éléments optiques. En effet, le faisceau lumineux est faiblement polarisé elliptiquement en traversant un polariseur rectiligne. Les erreurs d'azimut sont essentiellement provoquées par un mauvais étalonnage. Les éléments optiques imparfaits perturbent la localisation du plan d'incidence et conduisent à une détermination incorrecte de l'azimut des éléments optiques. L'effet de chacune de ces causes d'erreur est étudié individuellement. L'erreur globale commise sur les angles ellipsométriques est obtenue en additionnant algébriquement les effets des différentes causes d'erreur. Les différentes erreurs systématiques ont été calculées analytiquement pour chaque source d'erreur considérée. Les expressions analytiques des erreurs systématiques sont détaillées dans la référence [70]. Les erreurs systématiques sur $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ sont données dans le tableau 2.1 dans le cas particulier : $A = \pm 45^\circ$ et $P = 0^\circ$.

La mesure double-zone est un moyen de corriger au premier ordre les erreurs systématiques. Elle consiste à déterminer la grandeur recherchée en prenant la moyenne arithmétique de deux mesures effectuées dans des conditions particulières. Elle sera utilisée systématiquement lors de l'acquisition de spectres ellipsométriques pour des échantillons isotropes. Dans ces cas, les mesures sont effectuées à deux positions symétriques de l'analyseur, par rapport au plan d'incidence : $A = \pm 45^\circ$, avec le polariseur positionné à $P = 0^\circ$. D'après le tableau 2.1, puisque les erreurs systématiques liées aux imperfections des polariseurs et aux erreurs de positionnement des polariseurs sont anti-symétriques par rapport à l'angle A de l'analyseur, les moyennes effectuées sur deux angles symétriques

de l'analyseur s'annulent.

	$\delta \tan \Psi$	$\delta \cos \Delta$
δA	$-2 \operatorname{sgn} A \tan \Psi$	0
δP	$2 \operatorname{sgn} A \cos \Delta \frac{\cos 2\Psi - 1}{\cos 2\Psi + 1}$	$2 \operatorname{sgn} A \csc 2\Psi (-\cos^2 \Delta - \cos 2\Psi \sin^2 \Delta)$
δP_t	$2 \operatorname{sgn} A \cos \Delta \frac{2 - \cos 2\Psi}{1 + \cos 2\Psi}$	$2 \operatorname{sgn} A \csc 2\Psi (\cos^2 \Delta + 2 \cos 2\Psi \sin^2 \Delta)$
γ_A	0	$-2 \operatorname{sgn} A \sin \Delta$
γ_P	0	0
γ_{P_t}	$2 \operatorname{sgn} A \sin \Delta \frac{\cos 2\Psi}{1 + \cos 2\Psi}$	$-\operatorname{sgn} A \sin 2\Delta \csc 2\Psi$

TAB. 2.1: Erreurs systématiques sur $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ ayant pour source les erreurs de positionnement δA , δP , δP_t et les erreurs d'ellipticité γ_A , γ_P et γ_{P_t} dans le cas d'un ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments. Cas particulier : $A = \pm 45^\circ$ et $P = 0^\circ$

2.4 Exploitation des données ellipsométriques

L'exploitation des mesures ellipsométriques nécessite de calculer la réponse théorique et de la comparer aux valeurs expérimentales. La détermination, par le calcul, d'une ou deux grandeurs physiques caractéristiques de la surface étudiée à partir des mesures des angles ellipsométriques Δ et Ψ est un problème difficile. Ce problème de l'inversion des équations ellipsométriques nécessite l'élaboration pour chaque situation particulière, d'un modèle qui relie les angles ellipsométriques aux grandeurs physiques concernées. Nous donnons ici les calculs théoriques de la réponse ellipsométrique dans différents cas : le cas d'un substrat isotrope, la cas d'une couche mince isotrope puis le cas plus général d'un

empilement de couches isotropes. Ensuite les différentes méthodes de comparaison entre théorie et expérience sont exposées.

2.4.1 Cas d'un substrat

Pour un substrat isotrope, son indice de réfraction complexe $N = n - ik$ est lié aux angles ellipsométriques par [46] :

$$N = N_0 \sin^2 \theta \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \theta} \quad (2.49)$$

soit encore :

$$n^2 - k^2 = N_0^2 \sin^2 \theta \left(1 + \tan^2 \theta \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right), \quad (2.50)$$

$$2nk = N_0^2 \sin^2 \theta \tan^2 \theta \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}, \quad (2.51)$$

où $\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$, θ est l'angle d'incidence et N_0 l'indice de réfraction du milieu ambiant. La mesure des angles ellipsométriques Ψ et Δ , à une longueur d'onde et à un angle d'incidence θ , est suffisante pour déterminer les deux parties de l'indice de réfraction.

2.4.2 Cas d'une couche mince sur substrat

Soit un film mince (1) d'épaisseur e et d'indice de réfraction complexe N_1 contenu entre un milieu ambiant semi-infini (0) d'indice de réfraction N_0 et un substrat également semi-infini (2) d'indice de réfraction N_2 . Un rayon incident est partiellement réfléchi et transmis à chaque interface entre ces différents milieux et donne naissance à une infinité de rayons émergents (figure 2.7). On note ϕ_0 l'angle d'incidence et ϕ_1 et ϕ_2 les angles de réfraction dans le film et le substrat.

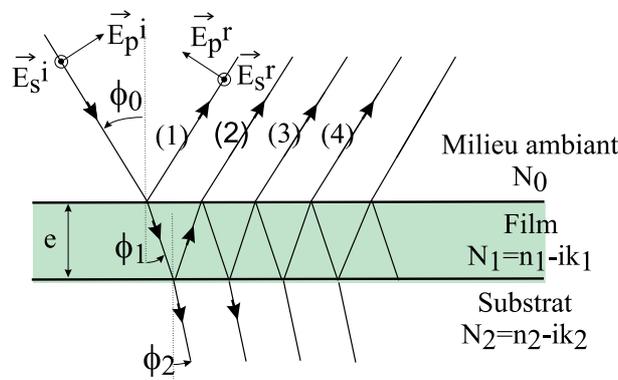


FIG. 2.7: Réflexion de la lumière polarisée sur un film mince sur substrat.

L'amplitude complexe de l'onde émergente s'obtient en ajoutant l'amplitude de chacun de ces rayons. La réponse ellipsométrique de ce système est donnée par [46] :

$$\tan \Psi e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-j2\beta}} \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-j2\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-j2\beta}}. \quad (2.52)$$

Les coefficients r_{01p} , r_{12p} , r_{01s} et r_{12s} sont les coefficients de réflexion de Fresnel aux différentes interfaces donnés par :

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \text{ et } r_{01s} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (2.53)$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \text{ et } r_{12s} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2}, \quad (2.54)$$

où $\beta = 2\pi \frac{e}{\lambda} \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0}$.

Le seul cas où cette équation est inversible analytiquement [46] est celui où les indices de réfraction des trois milieux sont connus. Il est alors possible de déterminer analytiquement l'épaisseur de la couche. Il est néanmoins possible de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'une couche transparente par méthode itérative [71].

2.4.3 Système multicouches

La méthode d'addition des ondes multiples devient impraticable pour des systèmes stratifiés plus complexes. Dans le cas d'un empilement de couches, on fait appel à une méthode matricielle, initialement proposée par Abelès [72, 73], permettant de calculer la réponse de ces systèmes optiques complexes. Considérons un empilement de m couches parallèles contenues entre le milieu ambiant semi-infini (0) et le substrat semi-infini ($m+1$) (figure 2.8). On suppose tous les milieux traversés linéaires, isotropes, homogènes. La couche j est caractérisée par son épaisseur e_j et son indice de réfraction complexe N_j .

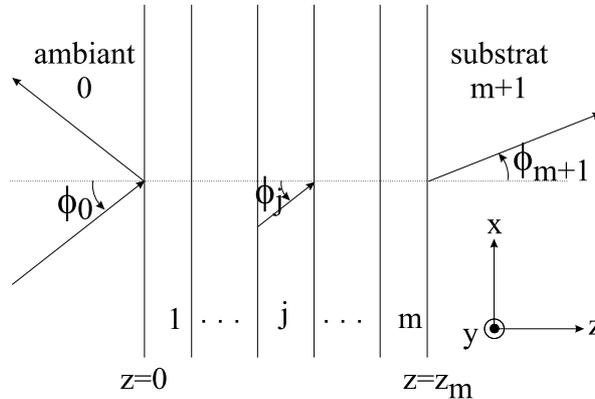


FIG. 2.8: Réflexion et transmission d'une onde plane par une structure stratifiée planaire.

Une onde plane monochromatique incidente depuis le milieu ambiant (0) génère une onde réfléchie dans le milieu ambiant (0) et une onde transmise par l'ensemble du système dans le substrat ($m + 1$), ces différentes ondes résultant des réflexions et transmissions partielles à chaque interface du milieu stratifié. Le champ dans chaque couche j résulte d'un champ se propageant dans la direction directe noté (+) et d'un champ réfléchi se propageant dans la direction inverse noté (-) (voir illustration figure 2.9 dans le cas de la première couche).

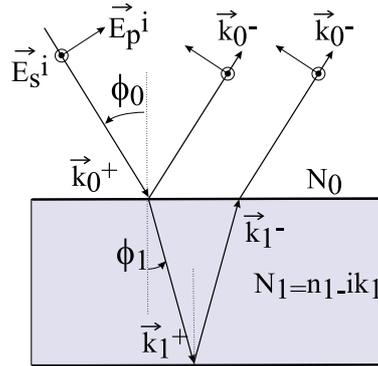


FIG. 2.9: Onde réfléchie et transmise à l'interface ambiant/première couche.

On note ainsi l'amplitude du champ sur un plan z parallèle aux interfaces sous forme d'un vecteur composé des deux champs correspondant aux deux directions de propagation :

$$E(z) = \begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix} \quad (2.55)$$

L'approche matricielle consiste à relier en vertu des propriétés de linéarité des équations de Maxwell les champs sur deux plans z' et z'' par la relation matricielle :

$$\begin{bmatrix} E^+(z') \\ E^-(z') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E^+(z'') \\ E^-(z'') \end{bmatrix}. \quad (2.56)$$

$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}$ est la matrice caractéristique de la portion du milieu stratifié confiné entre les deux plans z' et z'' .

Si z' et z'' sont les abscisses de plans opposés de part et d'autre directe de l'interface entre le milieu $j-1$ et le milieu j , que l'on note z_j^- et z_j^+ , cette relation matricielle devient :

$$E(z_j^-) = I_{(j-1)j} E(z_j^+). \quad (2.57)$$

$I_{(j-1)j}$ est la matrice caractéristique de l'interface $(j-1)/j$. Si z' et z'' correspondent aux

deux extrémités de la même couche j ; $z' = z_j$ et $z'' = z_j + e_j$, on a alors

$$E(z_j^+) = L_j E(z_j^+ d_j^+). \quad (2.58)$$

L_j est cette fois la matrice caractéristique de la couche j .

Seules les ondes réfléchies dans le milieu ambiant et transmises dans le substrat sont accessibles à la mesure. Il est donc nécessaire pour pouvoir appliquer en pratique ce formalisme de relier ces deux champs au champ incident. Si on prend z' et z'' aux deux extrémités extérieures du système c'est-à-dire z' dans le milieu incident sur l'interface ambiant/couche 1 et z'' dans le substrat sur l'interface couche m /substrat, on définit la matrice totale du système par :

$$E(z_1^-) = S E(z_{m+1}^+). \quad (2.59)$$

Cette matrice peut être exprimée en fonction des matrices des différents milieux rencontrés :

$$S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_{m(m+1)}. \quad (2.60)$$

Si l'on suppose une polarisation de type p ou s pour l'onde incidente, la matrice $I_{(j-1)j}$ caractéristique de l'interface entre le milieu $(j-1)$ et le milieu j est alors donnée par [46] :

$$I_{(j-1)j} = \frac{1}{t_{(j-1)j}} \begin{bmatrix} 1 & r_{(j-1)j} \\ r_{(j-1)j} & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.61)$$

où $r_{(j-1)j}$ et $t_{(j-1)j}$ sont les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel résultant des conditions de continuité sur cette interface. La matrice L_j caractéristique de la propagation dans le milieu j est donnée par [46] :

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{j\beta} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta} \end{bmatrix}, \quad (2.62)$$

où $\beta = \frac{2\pi e_j N_j}{\lambda} \cos \phi_j$, λ étant la longueur d'onde de l'onde monochromatique incidente.

Le coefficient de réflexion du système est donné par :

$$R = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad (2.63)$$

La réponse ellipsométrique est obtenue en appliquant ce raisonnement à chacune des deux

polarisations p et s pour le champ incident. On obtient alors

$$\tan \Psi e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{S_{21p} S_{11s}}{S_{11p} S_{21s}} \quad (2.64)$$

Cette méthode matricielle permet donc de calculer la réponse optique d'un empilement quelconque de couches isotropes homogènes. Elle inclut les deux cas particuliers du substrat et de la couche mince sur substrat vus dans les paragraphes précédents. Cette méthode peut également être utilisée comme approximation pour un milieu non homogène en le divisant en un empilement de couches homogènes suffisamment fines [10].

2.4.4 Exploitation des données ellipsométriques

Les cas où l'inversion analytique directe des angles ellipsométriques est possible sont très rares : il s'agit du cas de la réflexion sur un substrat pour lequel il est possible de déterminer les indices de réfraction et d'absorption du matériau et du cas d'une couche mince sur substrat pour laquelle il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche si les constantes optiques de tous les milieux sont connus. En dehors de ces cas simples, la démarche généralement adoptée est de construire un modèle de notre échantillon en le représentant de manière générale par un empilement de couches compris entre deux milieux semi-infinis. L'exploitation des mesures ellipsométriques consiste alors à remonter aux caractéristiques d'un échantillon en ajustant les paramètres d'un modèle théorique jusqu'à minimiser, voir annuler, l'écart entre les points de mesure et les points simulés. Dans le cas du montage à polariseur tournant où les quantités mesurées sont les grandeurs $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$, la fonction préconisée pour ce type de problème est le χ^2 (appelée parfois critère de qualité) définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\left[\frac{\tan \Psi_i^e - \tan \Psi_i^c}{\delta \tan \Psi_i^e} \right]^2 + \left[\frac{\cos \Delta_i^e - \cos \Delta_i^c}{\delta \cos \Delta_i^e} \right]^2 \right), \quad (2.65)$$

où N est le nombre de points mesurés, $\delta \tan \Psi^e$ et $\delta \cos \Delta^e$ sont les incertitudes expérimentales sur $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$. Les indices e et c indiquent respectivement les valeurs expérimentales et calculées. Le χ^2 que nous utilisons porte sur $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ car ce sont ces paramètres que nous mesurons mais il est possible de le faire porter sur d'autres grandeurs comme, par exemple, Ψ et Δ . Notons que le χ^2 peut également être appliqué point par point en recherchant, pour chaque longueur d'onde de mesure λ_i , les inconnus annulant l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres ellipsométriques.

Les techniques généralement utilisées pour la minimalisation sont la méthode du simplex et plus fréquemment l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La méthode Simplex [74]

offre la possibilité de paramétrer l'algorithme (bornes minimum ou maximum des inconnues) et il ne nécessite pas le calcul des dérivées partielles de la fonction à minimiser. La méthode de Levenberg-Marquardt [75] converge plus rapidement vers la solution avec un nombre plus faible d'itérations et elle fournit les coefficients de corrélation. Pour ces deux méthodes, il faut imposer des valeurs initiales aux grandeurs inconnues. Le choix des valeurs initiales est primordial, l'algorithme pouvant converger vers un minimum local lorsque le point de départ est trop éloigné du minimum recherché. Pour montrer l'importance du choix des valeurs initiales nécessaires pour le démarrage du calcul, nous donnons un exemple simulé de calcul du χ^2 . Sur la figure 2.10, la somme χ^2 donne l'écart calculé en fonction de l'épaisseur par rapport aux paramètres ellipsométriques $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ d'une couche de silice sur silicium de $0,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La courbe montre qu'une valeur initiale comprise entre $0,4$ et $0,6 \mu\text{m}$ aboutit à la bonne solution ; dans les autres cas, le calcul s'arrête sur un minimum local et donne une solution erronée. Dans ce type de configuration, il est nécessaire d'avoir de bonnes estimations des quantités caractéristiques de l'échantillon étudié.

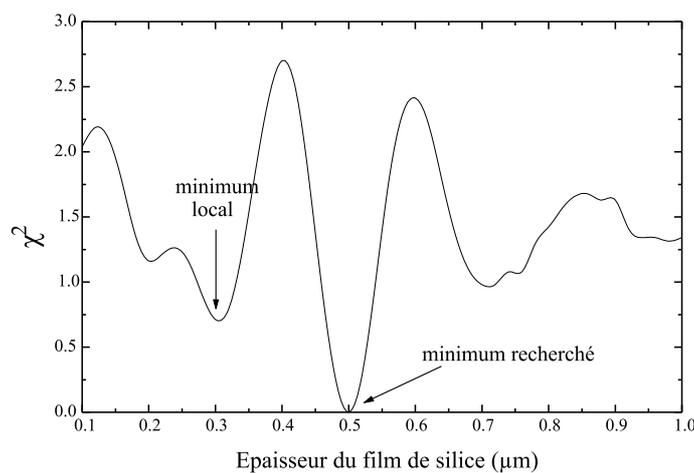


FIG. 2.10: Variation du χ^2 en fonction de l'épaisseur d'un film de silice sur silicium.

En résumé, les valeurs de départ nécessaires pour initialiser les paramètres recherchés sont critiques pour assurer une bonne convergence de l'algorithme itératif de minimisation. Il est donc utile d'avoir une connaissance qualitative des caractéristiques de l'échantillon. D'une manière générale, plus l'information expérimentale est riche, plus le risque de converger vers un minimum local est réduit. On a donc intérêt à travailler par exemple à plusieurs angles d'incidence simultanément.

2.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons abordé différents éléments d'optique nécessaires à l'analyse de la réponse ellipsométrique de nos échantillons nanostructurés de cobalt, que nous utiliserons pour leur caractérisation. Nous avons rappelé quelques notions sur la polarisation de la lumière et les représentations matricielles de l'état de polarisation. Une onde électromagnétique, lorsqu'elle est polarisée, est de la manière la plus générale dans un état de polarisation elliptique. Cette ellipse peut être dégénérée en un cercle ou une droite. Dans le cas d'une lumière parfaitement polarisée, le champ électrique peut être parfaitement représenté par le formalisme de Jones et les éléments optiques traversés par des matrices de Jones. L'onde peut également ne pas être ou n'être que partiellement polarisée. Il faut alors la représenter par son vecteur de Stokes faisant intervenir le coefficient de dépolarisation. Les systèmes optiques associés sont alors représentés par des matrices de Müller.

Nous avons décrit le principe de l'ellipsométrie conventionnelle. L'ellipsométrie est la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur un échantillon. Les différents types d'ellipsomètres, les avantages et les inconvénients de chaque montage ont également été donnés. Il n'existe pas un ellipsomètre idéal. Chacun d'entre eux présente des avantages et des inconvénients. Le choix des montages possibles se restreint si l'on désire un ellipsomètre rapide, précis et spectroscopique. Récemment, d'autres aspects de l'ellipsométrie tels que l'ellipsométrie infrarouge, l'imagerie ellipsométrique et l'ellipsométrie résolue dans le temps (par exemple ellipsomètre de Müller achromatique fonctionnant en temps réel [76]) ont fait l'objet de développements importants.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments constitué, dans l'ordre de propagation du faisceau lumineux, d'un polariseur fixe, d'un polariseur tournant, de l'échantillon et de l'analyseur que nous appelons PRPSE (polarizer-rotating polarizer-sample-ellipsometer). Dans le montage PRPSE, nous avons placé un polariseur avant le polariseur tournant pour éviter les effets de la polarisation résiduelle de la source. Ce polariseur se révèle, comme nous le verrons dans le chapitre 6 sur l'étude de particules de forme ovoïde, également très utile pour l'étude d'échantillons optiquement anisotropes. La méthode de mesure conventionnelle des angles ellipsométriques a été décrite. L'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments est basé sur une modulation du flux lumineux. La mesure des coefficients de Fourier permet de déterminer les angles ellipsométriques de l'échantillon. La procédure de calibrage ainsi que le principe de la mesure en double-zone ont été décrits. La procédure de calibrage permet de déterminer la configuration initiale de l'instrument. La mesure double-zone permet d'annuler au premier ordre les erreurs systématiques pour

la configuration standard du PRPSE (matrice de réflexion de Jones diagonale). Nous avons également utilisé dans une moindre mesure un ellipsomètre à modulateur UVISEL de Jobin-Yvon afin d'explorer les propriétés optiques de nos couches sur un domaine spectral plus large incluant l'ultraviolet et le proche infrarouge

Nous avons aussi décrit les différentes méthodes d'exploitation des spectres ellipso-métriques pour accéder aux caractéristiques du système étudié. La réponse optique de différents types d'échantillons peut être calculée analytiquement. Les situations les plus souvent rencontrées sont un substrat, une couche mince sur substrat et, de manière générale, un empilement quelconque de couches minces homogènes sur substrat. La réponse calculée peut ensuite être comparée à la réponse expérimentale par le biais d'une fonction de test de type χ^2 , les paramètres de la couche pouvant être ajustés en minimisant cette fonction de test. La bonne convergence des algorithmes de minimisation dépend du choix des valeurs initiales. Dans la procédure de minimisation il faut donc prendre soin de partir d'hypothèses réalistes sur le modèle initial.

Chapitre 3

Caractérisation de couches minces nanostructurées isotropes

Les échantillons que nous étudions sont des couches minces de silice qui ont été implantés d'ions cobalt. L'implantation ionique consiste à diriger des ions sur une cible. Ces ions sont implantés dans la couche cible selon un profil gaussien. Pourvu que la concentration en atomes de l'espèce implantée soit supérieure à un seuil de concentration critique, la formation de grains de taille nanométrique est possible grâce à la mobilité des ions implantés dans la cible. La taille moyenne des grains est alors fonction de la concentration de l'espèce implantée et de la température pendant implantation. Les échantillons que nous étudions ont été élaborés à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes de Strasbourg (In.E.S.S.). L'élaboration d'échantillons similaires a fait l'objet de deux thèses [77,78], associées à plusieurs publications [79–82].

Nous présentons dans ce chapitre les travaux expérimentaux effectués sur les nanostructures sphériques de cobalt enfouies dans des couches minces de silice. Nous présentons également les travaux de modélisation de la structure des échantillons implantés. Dans les études spectroscopiques de couches minces, la signature du matériau est superposée à la structure interférentielle de la couche mince. La modélisation doit permettre la séparation de ces deux contributions en déterminant la structure qui représente, d'un point de vue optique, le mieux l'échantillon. La principale difficulté sur les échantillons que nous étudions est qu'ils ont été obtenus par implantation ionique. L'espèce implantée présente une distribution non homogène en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Nous avons donc étudié l'influence de cette distribution en mettant en place différents modèles représentant de différentes manières les effets de cette distribution. Nous commençons par présenter les principales caractéristiques des échantillons que nous avons étudiés. Nous reportons ensuite les résultats ellipsométriques expérimentaux. Les différentes approches de modélisation de la structure de l'échantillon sont enfin présentées et discutées.

3.1 Echantillons

Les échantillons que nous étudions sont des couches minces de silice d'approximativement 200 nm d'épaisseur sur substrat de silicium, implantés d'ions cobalt à la fluence de 10^{17} Co.cm⁻² pour des températures de substrat pendant implantation de 295K (température ambiante) et de 873K (600°C) qui, d'après les mesures pyrométriques, correspond à 450°C dans la couche pendant l'implantation. Nous désignons dans la suite de ce document cet échantillon comme l'échantillon implanté à 600°C. Ces échantillons ont été préalablement caractérisés par microscopie électronique à transmission et spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford par le laboratoire In.E.S.S.. Nous présentons ici les principaux résultats obtenus par ces deux techniques.

3.1.1 Implantation ionique

L'implantation ionique consiste à projeter des ions, à une énergie comprise entre quelques kiloélectronvolts et quelques mégaélectronvolts, sur un matériau cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation crée un état de sursaturation et provoque la nucléation de particules dans une région proche de la surface [83]. Comparativement à d'autres techniques d'élaboration de nanoparticules, l'implantation ionique présente un attrait particulier car elle permet de contrôler divers paramètres avec précision [78] :

- la profondeur moyenne de l'espèce implantée par rapport à la surface en ajustant l'énergie d'accélération des ions,
- la quantité de l'espèce introduite en agissant sur le courant ionique et la durée d'exposition au faisceau,
- le profil de l'espèce implantée en effectuant des implantations multiples à différentes énergies.

Un autre de ses avantages majeurs réside dans le fait que les précipités formés sont enterrés dans la matrice, et ainsi protégés de l'environnement extérieur.

Lorsqu'un ion incident pénètre dans la matière, il subit de nombreuses interactions avec les atomes de la cible, et perd graduellement son énergie jusqu'à son arrêt à une certaine profondeur. La perte d'énergie moyenne au cours de ces différentes collisions résulte de deux contributions : la perte d'énergie nucléaire et la perte d'énergie électronique. La perte d'énergie nucléaire provient des chocs élastiques entre la particule incidente et les atomes de la cible. Le ralentissement nucléaire joue un rôle important dans les zones de basse énergie, de l'ordre du keV. Sa contribution est d'autant plus importante que l'ion est lourd. Ce type de collisions peut induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible. Les modifications engendrées par les collisions nucléaires dépendent fortement des

propriétés de diffusion de l'espèce implantée, et de leurs probabilités de s'agglomérer. Le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximum à 50 keV de cobalt, et 180 keV d'iode dans le silicium [78].

Pour des énergies plus élevées, le ralentissement électronique domine. La perte d'énergie électronique résulte des collisions inélastiques entre la particule incidente et les électrons du matériau cible. L'ion incident peut transférer son énergie aux électrons de l'atome cible par excitation en provoquant des sauts de couches, ou par ionisation en éjectant des électrons si l'énergie transférée devient supérieure à l'énergie de liaison. Le pouvoir d'arrêt électronique passe par un maximum en fonction de l'énergie de l'ion incident. En-dessous de sa valeur maximale, le pouvoir d'arrêt croît linéairement avec la vitesse. Au-delà de cette valeur maximale, la probabilité pour que l'atome incident soit complètement débarrassé de son cortège électronique devient importante. Cette situation correspond par exemple à l'hélium à 10MeV dans le silicium ou l'oxygène à 100 MeV dans le silicium [84]. Les modifications résultant des collisions inélastiques sont principalement déterminées par l'efficacité et la rapidité avec lesquelles l'énergie est transférée des électrons au réseau atomique de la cible. Le pouvoir d'arrêt électronique devient dominant à 550 keV de cobalt, et à 2 MeV d'iode dans le silicium [78].

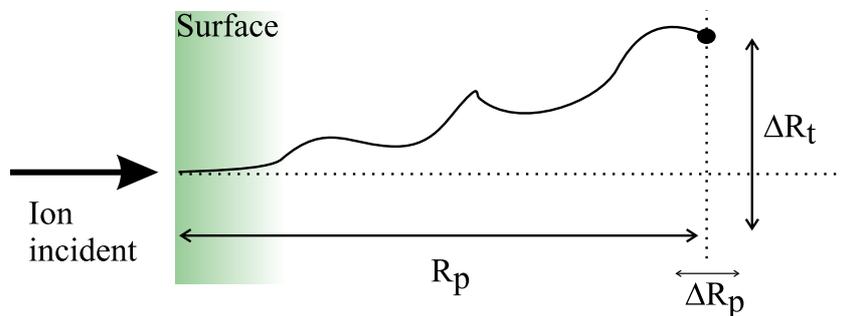


FIG. 3.1: Parcours R et parcours projeté R_p des ions dans la matière.

Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, caractérisée par le parcours R , dépendant des diverses collisions qu'il subit avec les atomes de la cible. Le parcours moyen projeté R_p (figure 3.1), représente la valeur moyenne des projections de R sur la direction perpendiculaire à la surface du matériau. Les atomes se répartissent statistiquement autour de cette profondeur. La largeur de cette répartition est notée ΔR_p . On définit $n(x)$ la distribution en profondeur des ions implantés. Cette fonction de distribution peut être décrite simplement par une distribution de Gauss :

$$n(x) = n_0 \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right). \quad (3.1)$$

n_0 est la concentration d'atomes (ions.cm⁻³) au maximum de la distribution. Elle est liée à la fluence Φ (ions.cm⁻²) par : $n_0 = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}$. Les profils des espèces implantées ne sont pas toujours correctement décrits à l'aide d'une distribution de Gauss; il est alors nécessaire d'utiliser d'autres fonctions avec des moments d'ordre supérieur, telle que la distribution de Pearson [78].

Lorsqu'un ion pénètre dans la matière, des échanges thermiques, dus aux excitations électroniques et aux chocs nucléaires, ont lieu pendant des durées très courtes (ps-ns). Le long du parcours des ions, il peut exister localement des zones de température élevée durant des temps très courts. La température moyenne d'équilibre du matériau irradié n'a de sens qu'en dehors de ces micro-zones chauffées. Elle peut être estimée par l'équation de conduction de la chaleur. Dans le cas des implantations à 160 keV et à une densité de courant de l'ordre de 2,5 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, l'augmentation macroscopique de la température est négligeable (de l'ordre du degré) [77].

Lors d'un bombardement, les ions incidents peuvent transférer de l'énergie aux atomes de la cible par collisions nucléaires. Ces atomes peuvent se déplacer, et provoquer à leur tour le déplacement d'autres atomes. Un certain nombre d'entre eux approche la surface et possède assez d'énergie pour être éjecté du matériau. Le taux de pulvérisation est défini comme le nombre moyen d'atomes éjectés par particule incidente. Son calcul se décompose en quatre étapes [78] :

- détermination de l'énergie déposée lors du premier choc ion/atome,
- détermination du nombre d'atomes mis en mouvement dans la cascade,
- détermination du nombre d'atomes reculant vers la surface,
- détermination du nombre d'atomes de surface ayant acquis assez d'énergie pour dépasser l'énergie de liaison et être éjectés de la surface.

Le taux de pulvérisation dépend de l'angle d'incidence des ions primaires et de la température de la cible. Les particules éjectées peuvent être de natures très diverses : des atomes ionisés, des atomes neutres (80 - 95 %), des atomes excités (< 1 %), des agrégats (5 - 20 %) [85]. Néanmoins, les atomes neutres de basse énergie représentent la fraction majoritaire de particules éjectées [86].

3.1.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET), basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un échantillon mince, permet, dans son mode conventionnel, l'observation directe de l'échantillon à des grossissements compris entre 10³ et 10⁶, ou, dans son mode haute résolution, l'observation de la structure cristalline. Les électrons sont soit diffusés par les atomes constituant l'échantillon, soit diffractés par une famille de plans

cristallographiques. On choisit donc de visualiser soit l'image, soit le diagramme de diffraction de l'objet. Un microscope électronique à transmission est constitué d'éléments analogues à ceux d'un microscope photonique. Les principales différences liées à la nature des ondes utilisées sont essentiellement les lentilles qui sont des lentilles magnétiques alimentées par un courant stabilisé, dans lesquelles les électrons suivent un trajet hélicoïdal. Le microscope est généralement formé de quatre parties : un canon à électrons qui produit un faisceau source d'électrons de 20 à 300 keV en énergie, un condenseur dont le réglage change le mode d'éclairement de l'objet, un objectif dont le réglage assure la mise au point sur l'objet et un système de projection qui transfère l'image en sortie de l'objectif sur un écran fluorescent ou sur un film [87]. L'objet à étudier est situé en amont de l'objectif et très proche de celui-ci. Compte tenu des pertes d'énergie dans l'objet, celui-ci doit être mince pour conserver une bonne résolution. Cette technique d'observation nécessite donc la préparation des échantillons en lames minces. La résolution du microscope est sa capacité à séparer dans l'image deux points de l'échantillon. Les images dont nous disposons ont été effectuées à l'aide d'un microscope Topcon EM002B HRTEM fonctionnant à la tension d'accélération de 200 kV, correspondant à une longueur d'onde des électrons de $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$, et une résolution maximale point à point de $1,8 \text{ \AA}$.

L'image 3.2 montre les clichés de microscopie électronique à transmission d'une coupe de l'échantillon implanté à température ambiante. Les photos sont prises avec différents grossissements pour voir, soit l'ensemble de la couche, soit quelques particules en particulier. Les images diffèrent également par la focalisation du faisceau. Un faisceau défocalisé permet d'avoir un meilleur contraste entre les nanoparticules et le milieu hôte de SiO_2 mais peut parfois produire des artefacts comme les franges de Fresnel à l'interface Si/SiO_2 sur la photo de gauche.

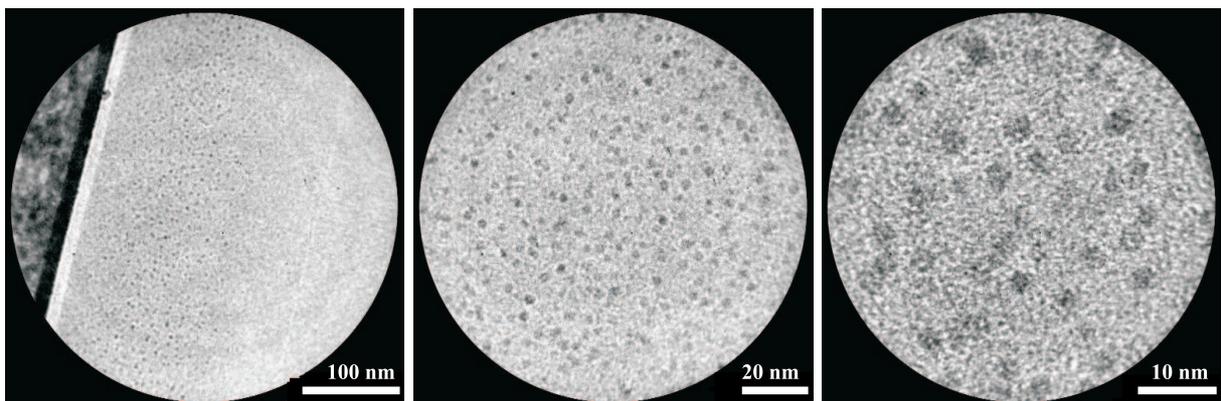


FIG. 3.2: Clichés de microscopie électronique à transmission de couches minces de silice implantées d'ions cobalt à température ambiante.

On observe en particulier sur l'image de gauche la répartition des particules avec

une zone proche de la surface complètement dépourvue de particules. L'image centrale ainsi que l'image de droite montre que les particules sont bien sphériques. Enfin l'image de droite permet d'estimer le diamètre moyen des particules à 3.5 nm. L'image 3.3 montre les clichés d'une coupe de l'échantillon implanté à 600°C. Les mêmes remarques s'appliquent. Le diamètre moyen estimé est cette fois de 7 nm.

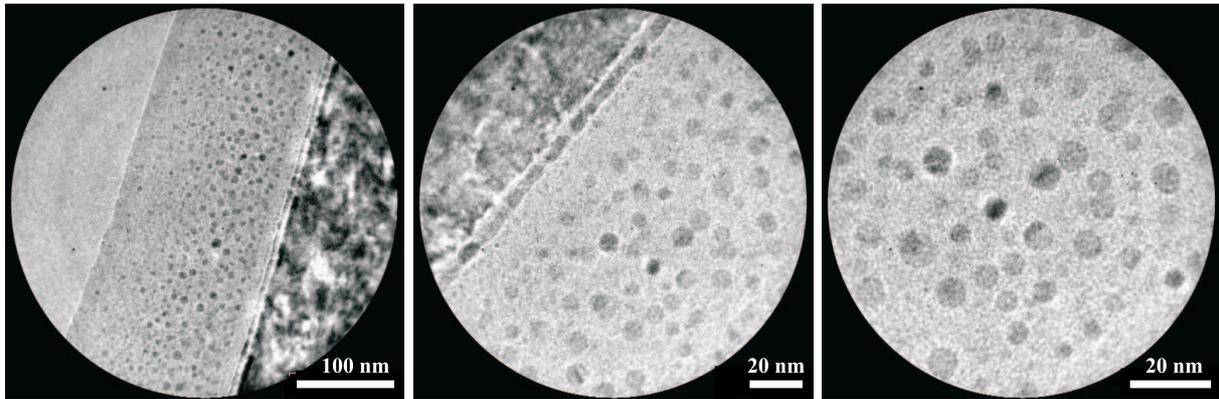


FIG. 3.3: Clichés de microscopie électronique à transmission de couches minces de silice implantées d'ions cobalt à 600°C.

3.1.3 Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) d'ions légers est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques. Elle permet une détermination quantitative de la composition d'un matériau déposé en couche mince (≈ 100 nm, $1 \mu\text{m}$). Cette technique est présentée plus en détail dans l'annexe C. Le principe de cette technique illustré sur la figure 3.4 repose sur la diffusion élastique d'ions incidents par les atomes de la cible lorsqu'ils interagissent de manière coulombienne avec les noyaux de la cible. Lorsqu'un matériau est bombardé avec un faisceau de haute énergie, la majorité des particules incidentes se trouve implantée en profondeur (quelques dizaines de μm) mais une fraction du rayonnement incident entre en collision directement avec les atomes de la cible. Cette diffusion est caractérisée par la section efficace de rétrodiffusion $\sigma(\theta)$ et par le transfert d'énergie à l'impact. Celui-ci dépend de l'angle de rétrodiffusion, de la masse du projectile et de la masse de l'atome diffuseur, ce qui permet l'identification de cet élément diffuseur. Les particules rétrodiffusées sont également caractérisées par la perte d'énergie cinétique dans la matière lorsqu'ils traversent l'échantillon. Pour un angle de diffusion θ donné, la perte d'énergie dans le matériau à la profondeur x , définie par $\Delta E(x) = E_d(0) - E_d(x)$, dépend de l'énergie des ions incidents, de la géométrie de l'appareil RBS, de l'épaisseur x de matériau cible traversé et des sections efficaces d'arrêt des éléments de la cible. La RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie des

ions rétrodiffusés qui portent donc de l'information sur la composition en fonction de la profondeur dans la cible.

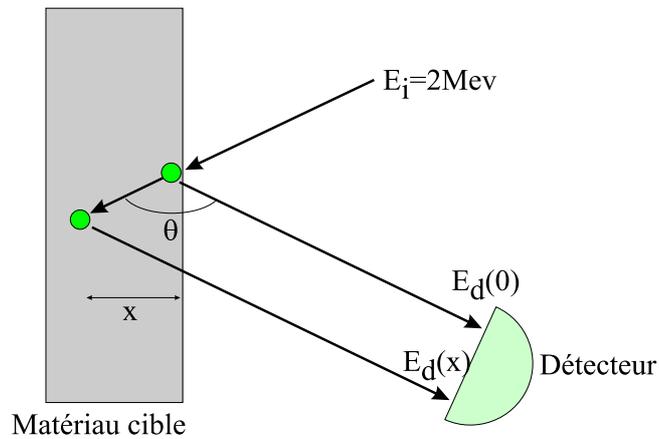


FIG. 3.4: Schéma de principe de la mesure RBS.

Les spectres RBS ont été mesurés pour des ions incidents ${}^4\text{He}$ à une énergie de 2 MeV, le faisceau étant normal à la surface de l'échantillon et l'angle de rétrodiffusion égal à 160° . Ces spectres sont représentés sur la figure 3.5 par le nombre d'ions rétrodiffusés détectés par canal d'énergie du détecteur. Les spectres des deux échantillons ont des allures semblables. Ils sont tous deux marqués de 4 régions clairement identifiables par ordre croissant de masse. La région marquée 1 correspond au pic du cobalt ; le seuil 2 correspond au silicium de l'interface ambiant/silice ; le seuil 3 est le seuil du silicium de l'interface silice/substrat ; le quatrième seuil correspond à l'oxygène.

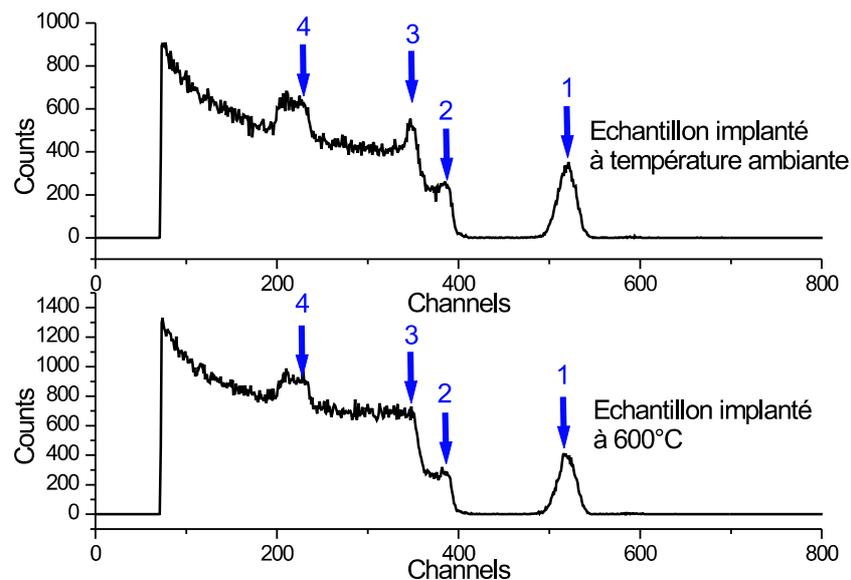


FIG. 3.5: Résultats expérimentaux de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford pour les échantillons implantés à température ambiante (haut) et à 600°C (bas).

En résumé, la technique de la RBS comporte deux aspects : la collision ou rétrodiffusion des ions et la perte d'énergie de l'ion rétrodiffusé sur son parcours dans l'échantillon avant et après rétrodiffusion. La rétrodiffusion est caractéristique du type d'atome avec lequel s'est effectuée la collision, tandis que la perte d'énergie de parcours est caractéristique de la localisation en profondeur de l'atome avec lequel s'est effectuée la collision. Sur un spectre RBS, l'aire du pic associé à une espèce considérée est caractéristique du nombre total d'atomes de cette espèce, tandis que la forme du pic est caractéristique de la répartition des atomes de cette espèce en fonction de la profondeur dans l'échantillon. De la mesure de l'aire du pic, il est possible de déterminer de manière absolue le nombre d'atomes de l'espèce correspondant à ce pic par unité de surface de l'échantillon (voir annexe C). Ainsi les doses d'ions cobalt implantés dans nos couches sont estimées à $9,1 \cdot 10^{16} \text{ Co.cm}^{-2}$ et $9,4 \cdot 10^{16} \text{ Co.cm}^{-2}$ respectivement pour l'échantillon implanté à température ambiante et pour l'échantillon implanté à 600°C . De la forme du pic, il n'est en revanche pas possible de tirer d'information absolue. L'exploitation de cette forme nécessite la modélisation de l'échantillon et la modélisation des pertes d'énergie des ions rétrodiffusés, c'est-à-dire la modélisation de la structure de l'échantillon en terme de densité de la couche en fonction de la profondeur et en terme de concentrations atomiques relatives des différentes espèces en fonction de la profondeur.

3.2 Résultats ellipsométriques expérimentaux

Nous avons caractérisé par ellipsométrie ces deux échantillons implantés à $10^{17} \text{ Co.cm}^{-2}$ pour des températures de substrat pendant implantation de 295K (température ambiante) et de 873K (600°C). Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'ellipsomètre PRPSE dans la configuration $P = 0^\circ$, en utilisant la méthode de la double zone d'analyseur ($A = \pm 45^\circ$) dans le domaine spectral [350-850] nm. Nous présentons dans ce paragraphe les paramètres ellipsométriques $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ expérimentaux pour 3 angles d'incidence : 60° , 65° et 70° pour ces deux échantillons ainsi que pour un échantillon non-implanté. Afin de réduire les erreurs de modélisation, l'ensemble des calculs et procédures de modélisation présenté dans la suite de ce document a été effectué simultanément sur ces trois angles d'incidence. Cependant par souci de clarté, dans les figures nous ne présentons souvent que les données relatives à l'angle de 70° , l'ensemble des remarques et commentaires s'appliquant aussi bien à l'ensemble des mesures. En outre, dans ce chapitre, les ajustements sont systématiquement effectués par minimalisation selon l'algorithme de Levenberg-Marquardt de la fonction de test χ^2 définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N ([\tan \Psi_i^e - \tan \Psi_i^c]^2 + [\cos \Delta_i^e - \cos \Delta_i^c]^2), \quad (3.2)$$

où N est le nombre de points mesurés, les indices e et c indiquant respectivement les valeurs expérimentales et théoriques.

3.2.1 Echantillon non implanté

La figure 3.6 présente les résultats expérimentaux pour les 3 angles d'incidence de 60° , 65° et 70° pour une couche non-implantée en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement incident. Ces courbes sont caractéristiques d'un film mince de silice sur substrat de silicium. On peut parfaitement le modéliser par une couche mince (1) d'épaisseur e et d'indice de réfraction complexe N_1 comprise entre le milieu ambiant (0) d'indice de réfraction N_0 et le substrat (2) d'indice de réfraction N_2 , dont la réponse est [46] (voir paragraphe 2.4.2) :

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}} \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-i2\beta}}, \quad (3.3)$$

où r_{01p} , r_{01s} , r_{12p} , r_{12s} sont respectivement les coefficients de réflexion de Fresnel pour les polarisations p et s à l'interface entre le milieu ambiant et la couche de silice et à l'interface entre la couche de silice et le substrat de silicium. Le déphasage β est défini par :

$$\beta = 2\pi \left(\frac{e}{\lambda}\right) N_1 \cos \theta_1 = 2\pi \left(\frac{e}{\lambda}\right) \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0}, \quad (3.4)$$

λ étant la longueur d'onde de l'onde plane monochromatique incidente.

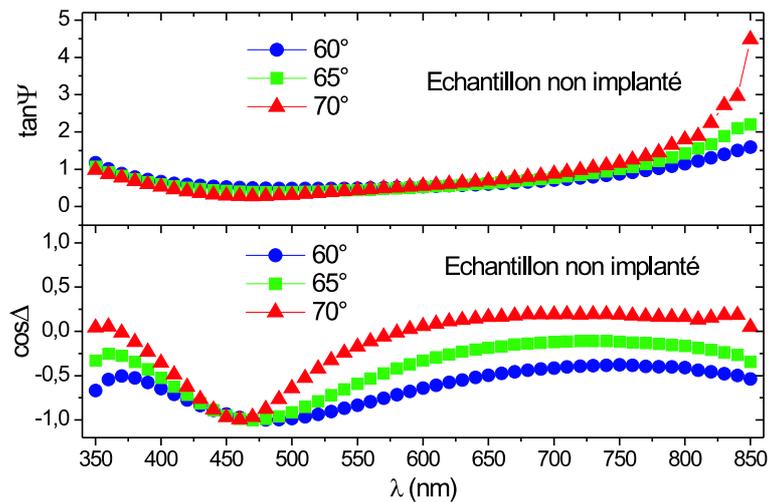


FIG. 3.6: Données ellipsométriques expérimentales pour trois angles d'incidence pour une couche mince de silice sur silicium non implantée.

Le résultat de la modélisation est donné sur la figure 3.7 après ajustement de l'épaisseur par minimalisation du χ^2 . On obtient ainsi une épaisseur de 2032 ± 2 Å. On montre

alors facilement que le minimum autour de 450 nm correspond à la première interférence constructive $2\beta = 2\pi$.

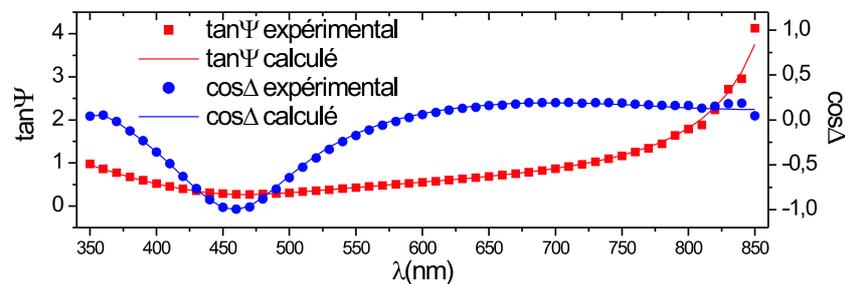


FIG. 3.7: Données ellipsométriques expérimentales et modélisées pour l'angle d'incidence de 70° pour une couche mince de silice sur silicium non implantée.

3.2.2 Echantillons implantés

Nous donnons sur la figure 3.8 les résultats expérimentaux pour les 3 angles d'incidence de 60° , 65° et 70° pour les couches implantées à température ambiante et à 600°C . On observe peu de différences entre les deux courbes correspondant aux deux échantillons implantés, ce qui met directement en évidence l'absence d'effets de taille optiques sur ce genre de matériaux nanostructurés. Il est difficile d'interpréter plus en détail directement ces réponses optiques. De nombreux paramètres doivent en effet être pris en compte dans la réponse de ces échantillons nanostructurés. La distribution de particules n'est pas homogène dans l'échantillon. Les ions implantés se répartissent, d'après les calculs SRIM [88], selon un profil d'implantation gaussien autour d'une profondeur de 135 nm depuis la surface de l'échantillon avec une déviation de $\sigma=40$ nm. Ce profil d'implantation est de plus associé à une distribution moyenne variable de tailles des particules. La taille des particules dépendant de la concentration, les plus petites particules se trouvent sur les bords de la gaussienne, les plus grosses au centre. Autour de ces tailles moyennes, il existe de surcroît une dispersion de taille [78, 80, 81]. En outre les mécanismes d'implantation sont responsables de défauts induits dans la silice hôte.

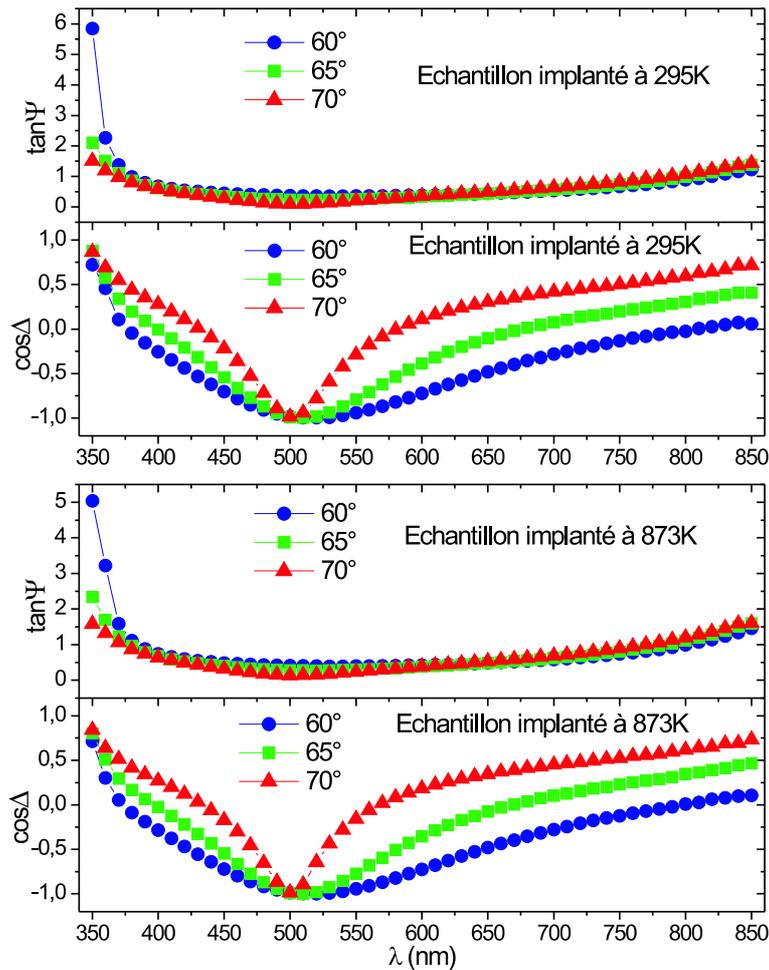


FIG. 3.8: Données ellipsométriques expérimentales pour trois angles d'incidence pour une couche mince de silice sur silicium implantée d'ions cobalt à température ambiante (haut) et pour une couche implantée à 600°C (bas).

Le changement de la réponse optique dû à l'incorporation de cobalt est néanmoins évident. Ce changement est illustré sur la figure 3.9 où est représentée la réponse de l'échantillon implanté à température ambiante et la réponse de l'échantillon non implanté.

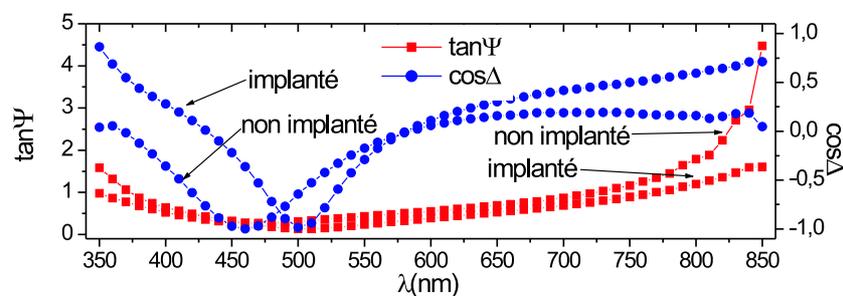


FIG. 3.9: Réponses ellipsométriques expérimentales pour l'angle d'incidence de 70° pour une couche mince de silice sur silicium non implantée et pour une couche implantée à température ambiante.

On constate en particulier un décalage des pics d'interférence ainsi qu'une perturbation de la forme des courbes plus large dans la région des faibles longueurs d'onde qui mettent en évidence la forte contribution des grains de cobalt dans cette région spectrale.

3.3 Modélisation de la structure des échantillons nanostructurés

Le premier point que nous étudions concerne la distribution en profondeur des particules. Il est nécessaire de déterminer l'influence de ce profil d'implantation sur la réponse optique et trouver une structure physique représentative de l'échantillon nanostructuré. Même si on peut estimer la distribution en profondeur de ces particules, on ne connaît pas les conséquences d'une telle répartition sur les propriétés optiques des couches. Différentes approches ont été testées représentant ce profil de différentes manières. Dans cette démarche certaines hypothèses simplificatrices ont été nécessaires : les effets de taille, les défauts de la silice et l'influence d'éventuelles particules oxydées sont négligés. Les constantes optiques du cobalt nanostructuré sont prises comme celles du matériau massif données par Johnson et Christy [89].

3.3.1 Approche en empilement de sous-couches

Dans une première approche, le profil de distribution des particules en fonction de la profondeur est associé à une fraction volumique dépendant de la profondeur, elle-même associée à une constante diélectrique variant avec la profondeur selon la théorie de Maxwell-Garnett. Ces profils sont représentés sur la figure 3.10 pour les deux échantillons en termes de fraction atomique et fraction volumique.

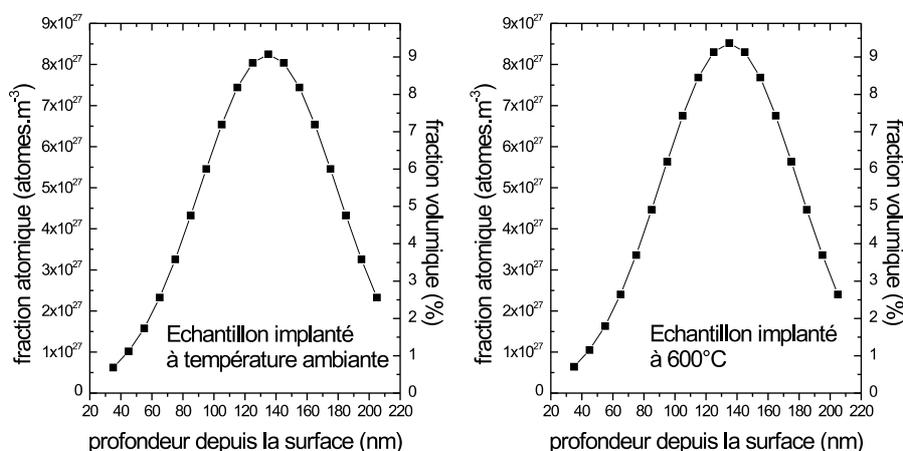


FIG. 3.10: Profils de répartition théoriques du cobalt en fonction de la profondeur pour la couche implantée à température ambiante (gauche) et implantée à 600°C (droite).

Ils sont supposés gaussien :

$$n(z) = \frac{D}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{z-z_0}{\sigma}\right)^2}, \quad (3.5)$$

de centre $z_0=135$ nm et de déviation $\sigma=40$ nm selon les calculs SRIM, pour une dose effectivement implantée, donnée par RBS (voir paragraphe 3.1.3), $D=9,1 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² pour l'échantillon implanté à température ambiante et $D=9,4 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² pour l'échantillon implanté à 600°C. Le passage, pour une espèce A, de la fraction atomique x_A (nombre d'atomes de l'espèce A par unité de volume du milieu composite) à la fraction volumique f_A (volume occupé par l'espèce A par unité de volume du milieu composite) est donné par :

$$f_A = x_A v_A, \quad (3.6)$$

où v_A représente le volume moyen d'un atome de l'espèce A, c'est-à-dire $v_A = \frac{V_{mA}}{N_a}$ où V_{mA} représente le volume molaire de l'espèce A (6.62 cm³.mol⁻¹ pour le cobalt) et N_a le nombre d'Avogadro. Les effets de ces profils sont ici pris en compte de manière discrète par un empilement de couches homogènes. La structure du modèle utilisé est représentée schématiquement sur la figure 3.11.

SiO ₂	e1
SiO ₂ (1-f ₂) + Co(f ₂)	e2
SiO ₂ (1-f ₃) + Co(f ₃)	e3
SiO ₂ (1-f ₄) + Co(f ₄)	e4
SiO ₂ (1-f ₅) + Co(f ₅)	e5
SiO ₂ (1-f ₆) + Co(f ₆)	e6
SiO ₂ (1-f ₇) + Co(f ₇)	e7
SiO ₂ (1-f ₈) + Co(f ₈)	e8
SiO ₂ (1-f ₉) + Co(f ₉)	e9
SiO ₂ (1-f ₁₀) + Co(f ₁₀)	e10
SiO ₂ (1-f ₁₁) + Co(f ₁₁)	e11
SiO ₂ (1-f ₁₂) + Co(f ₁₂)	e12
SiO ₂ (1-f ₁₃) + Co(f ₁₃)	e13
SiO ₂ (1-f ₁₄) + Co(f ₁₄)	e14
SiO ₂ (1-f ₁₅) + Co(f ₁₅)	e15
SiO ₂ (1-f ₁₆) + Co(f ₁₆)	e16
Substrat Si	

FIG. 3.11: Modèle de profil discret.

Pour une épaisseur de 200 nm de la couche, on choisit de diviser l'échantillon en 16 couches, la 10^e couche représentant le sommet du profil d'implantation, les 6 couches de part et d'autre de cette 10^e couche étant symétriques. La première couche est de la silice

pure. La valeur de la fraction volumique f_i pour chaque sous-couche i correspond à celle du profil de répartition (figure 3.10) au centre de cette sous-couche. L'épaisseur de la première couche est ensuite ajustée numériquement à partir de la valeur initiale de 50 nm, tandis que l'épaisseur e_i des 15 autres sous-couches i est fixée à 10 nm. Le résultat du calcul donne une épaisseur pour la sous-couche du sommet de 55 nm pour l'échantillon implanté à température ambiante et une valeur de 54 nm pour l'échantillon implanté à 600°C, soit des épaisseurs totales de 205 et 204 nm respectivement. Ces épaisseurs sont tout à fait en accord avec ce qui est attendu en comparaison des 203 nm d'épaisseur de la couche non implantée. Les résultats après ajustement sont donnés sur la figure 3.12 pour les deux échantillons. Les courbes calculées et les données expérimentales ne sont pas en accord, notamment dans le domaine des faibles longueurs d'onde.

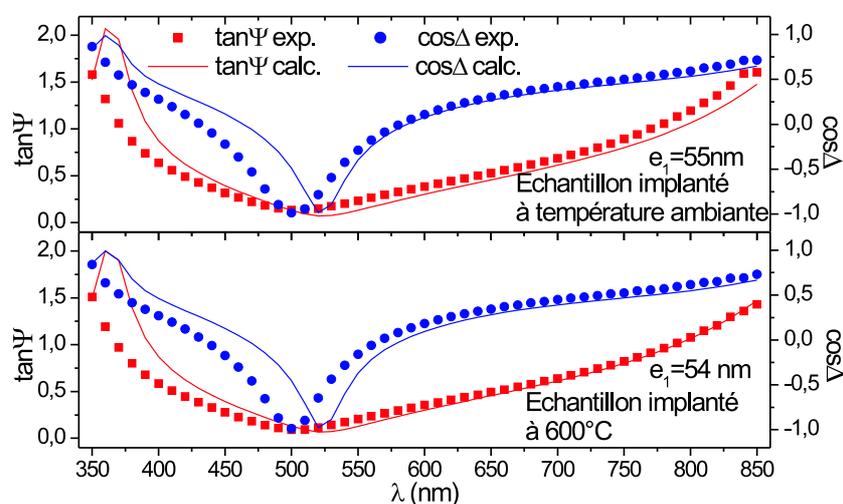


FIG. 3.12: Données expérimentales (points) et calculées (lignes continues) dans le cadre du modèle d'un empilement de couches pour la couche de silice implantée à température ambiante (haut) et pour la couche implantée à 600°C (bas).

On voit donc que cette approche de modélisation ne permet pas de rendre compte d'une manière satisfaisante de la réponse optique de nos échantillons nanostructurés. Outre les hypothèses simplificatrices énoncées en début de paragraphe, la discrétisation du profil introduit des réflexions aux interfaces entre deux couches qui n'ont pas de sens réel. De plus tous les paramètres, exceptée l'épaisseur de la sous-couche du sommet, sont fixés à des valeurs théoriques certainement différentes de leurs valeurs pratiques et ne sont pas ajustés pour tenir compte de cette différence.

3.3.2 Approche en profil d'indice

Dans une seconde approche, ce problème de discrétisation du profil est résolu en considérant les équations de Maxwell directement dans un profil d'indice. La fraction volumique est obtenue en convertissant la fraction atomique comme précédemment. Elle a donc la forme :

$$f(z) = F_0 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z-z_0}{\sigma} \right)^2}, \quad (3.7)$$

avec $z_0=135$ nm et $\sigma=40$ nm. F_0 est calculé de telle sorte que l'intégration du profil de fraction volumique sur l'épaisseur de l'échantillon donne la dose mesurée par RBS. Le profil d'indice est cette fois-ci encore donné par la formule de Maxwell-Garnett pour une fraction volumique fonction de la profondeur z selon :

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_h \left(\frac{1 + 2\beta f(z)}{1 - \beta f(z)} \right), \quad (3.8)$$

où $\beta = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}$, ε_i et ε_h étant les constantes diélectriques du cobalt et de la silice. Dans un tel milieu le trajet des rayons lumineux n'est plus rectiligne mais devient légèrement courbé (figure 3.13).

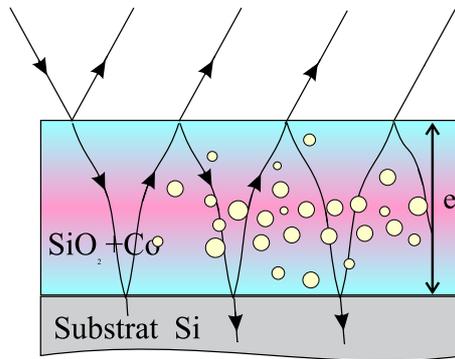


FIG. 3.13: Modèle du profil d'indice.

En effet dans un tel profil d'indice, l'équation de propagation admet, pour une onde se propageant selon l'axe z , une solution approchée sous la forme [90] :

$$E(z) = \frac{1}{\sqrt{n(z)}} \left[A e^{-i \frac{\omega}{c} \int n(z) dz} + B e^{+i \frac{\omega}{c} \int n(z) dz} \right] \quad (3.9)$$

Dans notre cas l'onde ne se propage pas selon l'axe z mais est incidente avec l'angle ϕ_0 . Nous avons proposé une modification de la phase du champ électrique précédent en [91] :

$$\beta = \pm \frac{\omega}{c} \int_{z=0}^{z=e} \sqrt{n^2(z) - n_0^2 \sin^2 \phi_0} dz. \quad (3.10)$$

Cette expression de la phase peut être substituée dans la relation (3.3) pour donner la réponse ellipsométrique d'une couche présentant un profil d'indice sur un substrat.

La figure 3.14 présente les réponses ellipsométriques ainsi calculées pour l'échantillon implanté à température ambiante et pour l'échantillon implanté à 600°C. Les valeurs des différents paramètres utilisés dans cette simulation sont $z_0=45$ nm, $\sigma=44$ nm, l'épaisseur totale $e=200$ nm, et des doses de $D=9,1 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² et $D=9,4 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² respectivement pour ces deux échantillons.

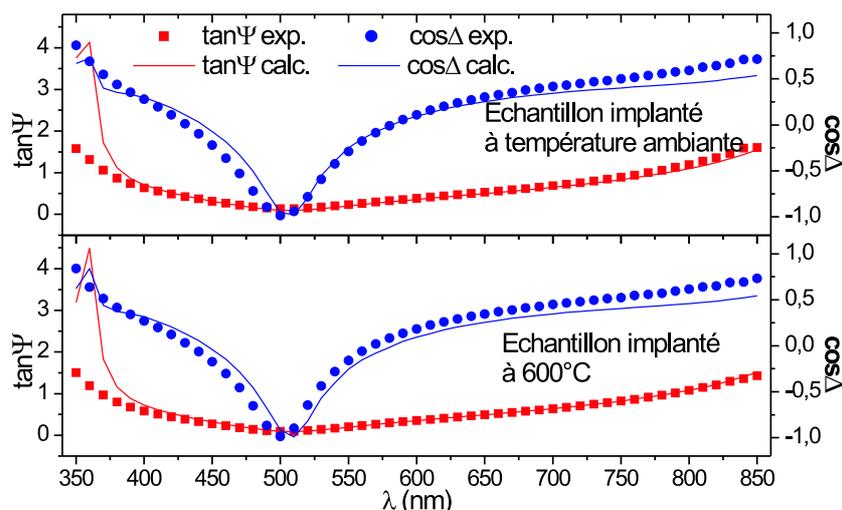


FIG. 3.14: Données ellipsométriques expérimentales (points) et simulées (lignes continues) à l'aide du modèle de profil d'indice pour la couche de silice implantée à température ambiante (haut) et pour la couche implantée à 600°C (bas).

Dans cette approche de simulation, nous avons également rendu possible l'ajustement de ces différents paramètres par minimalisation du χ^2 , sans amélioration sensible du résultat présenté précédemment. Il a été en particulier observé que les simulations montrent peu de sensibilité aux paramètres σ et z_0 en raison de l'intégration effectuée dans la phase tandis que l'épaisseur reste proche de 200 nm. Dans tous les cas l'accord entre modèle et expérience reste partiel, ce qui montre que ce modèle du profil d'indice ne donne pas une description correcte de l'échantillon.

3.3.3 Approche en trois zones

Dans une troisième approche, la représentation du profil de répartition des particules est inspirée par l'observation plus attentive des clichés de microscopie électronique. Sur ces clichés on distingue en effet une zone centrale sombre riche en nanostructures prise en sandwich entre deux zones claires pauvres ou dépourvues de nanostructures (figure 3.15).

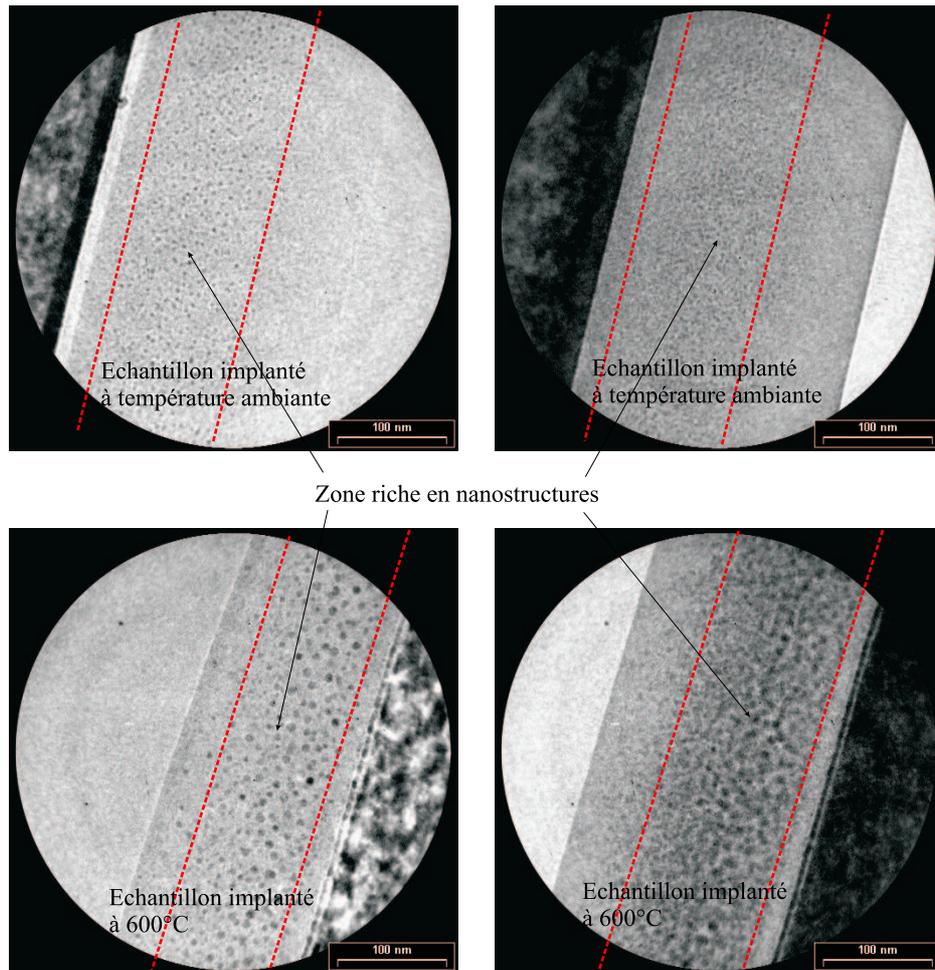


FIG. 3.15: Clichés de microscopie électronique à transmission d'une couche de silice implantée à température ambiante (haut) et d'une couche implantée à 600°C (bas), découpage en trois sous-couches.

Le modèle est donc simplement constitué d'une simple couche homogène de mélange de silice et d'inclusions de cobalt contenue entre deux couches de silice pure (figure 3.16).

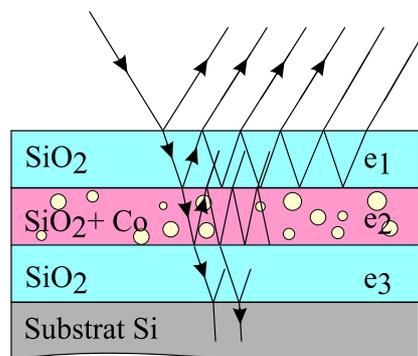


FIG. 3.16: Modèle en 3 couches.

Dans cette approche les valeurs des différentes épaisseurs sont ajustées numériquement à partir de celles observées sur les clichés de microscopie électronique. Les résultats après ajustement sont présentés sur la figure 3.17 avec les valeurs numériques des différents paramètres ainsi obtenus. On constate cette fois-ci un très bon accord entre modèle et expérience, que nous allons discuter dans le paragraphe suivant.

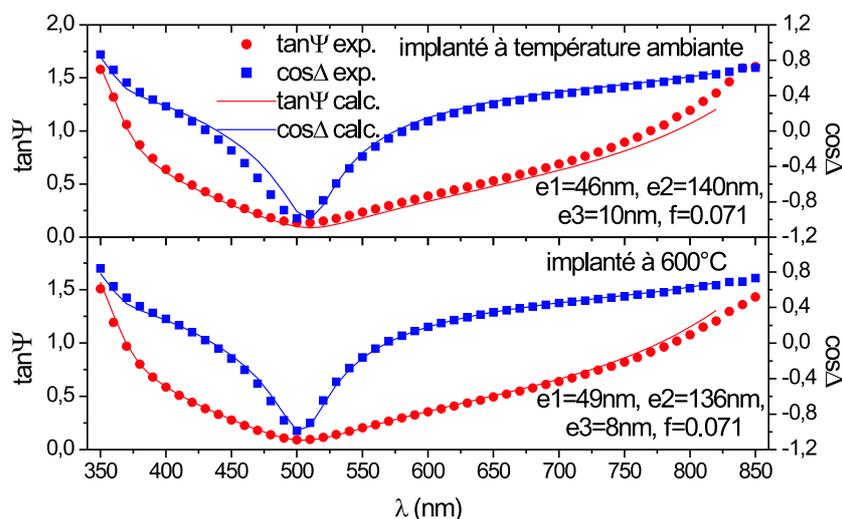


FIG. 3.17: Résultats de modélisation (lignes continues) comparées aux données expérimentales (points) pour l'angle incident de 70° pour la couche de silice implantée à température ambiante (gauche) et pour la couche implantée à 600°C (droite) et valeurs des paramètres obtenus dans le cadre du modèle à trois couches.

3.4 Discussion

Il existe différents effets pouvant intervenir dans la réponse des couches implantées, tels que les effets de taille, la présence éventuelle de particules oxydées ou les défauts d'implantation dans la silice. Nous discuterons de ces effets dans le chapitre suivant, la discussion de ce paragraphe étant consacrée aux résultats obtenus sur la structure de l'échantillon. Un si bon accord entre calcul et expérience obtenu avec un modèle de structure très simple, en regard des autres modèles plus sophistiqués utilisant une distribution continue de cobalt, peut paraître surprenant. Il signifie simplement que les échantillons sont en fait mieux représentés par un empilement discontinu de trois couches que par un indice de réfraction complexe continu. En fait la différence principale entre ces deux approches est la présence d'interfaces et donc de réflexions partielles entre les trois sous-couches du modèle. Ces réflexions partielles aux interfaces jouent donc un rôle prépondérant dans la réponse optique. Dans le cas des échantillons implantés, tout se passe comme s'il y a réflexion sur une interface fictive à partir de laquelle la concentration de nanostructures devient suffisamment importante. Là où les nanostructures sont en concentration

plus faible, elles agissent plutôt comme des centres diffuseurs telles des impuretés dans la silice. Ceci s'explique par le caractère macroscopique de la fonction diélectrique et des ondes optiques associées qui sont donc définies sur des volumes moyens, plus grands que celui d'une nanosphère. Il semblerait donc que l'onde optique ne soit pas sensible à de petites concentrations de particules sur de faibles volumes comme on en trouve sur les queues de la gaussienne d'implantation, mais plutôt qu'elle soit sensible à une concentration moyenne de particules sur une distance caractéristique de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ainsi dans les régions avec de faibles concentrations de nanograins (queues de la gaussienne d'implantation), le nombre de nanostructures est insuffisant pour qu'elles interagissent comme dans un milieu effectif.

Un autre point à discuter concerne la signification des valeurs trouvées pour les paramètres du modèle à trois couches : la fraction volumique et les épaisseurs. Les épaisseurs totales trouvées sont de 196 nm pour l'échantillon implanté à température ambiante et de 193 nm pour l'échantillon implanté à 600°C. On remarque une petite différence de quelques nanomètres par rapport à l'échantillon non implanté (mesuré à 203 nm) qu'on peut attribuer au phénomène de pulvérisation. Les fractions volumiques obtenues dans le cadre de la théorie de Maxwell-Garnett sont entre 5 et 10 % et correspondent au cadre d'application idéal de cette approximation. Notons que l'approximation de Bruggemann a également été testée dans le cadre de ce modèle mais elle conduit à un accord nettement moins bon [92]. Le nombre total d'atomes D correspondant à la fraction volumique f peut être déterminé par :

$$D = \frac{f e_2}{v_{Co}}. \quad (3.11)$$

D est en fait la dose d'ions effectivement implantés (exprimée en ions par unité de surface de l'échantillon) déterminée par ellipsométrie après modélisation, e_2 est l'épaisseur de la couche intermédiaire contenant les inclusions de cobalt et v_{Co} est, comme dans la relation (3.6), le volume moyen d'un atome de cobalt. Les valeurs ainsi obtenues sont de $8,9 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² et $8,8 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² pour les deux échantillons. Elles sont récapitulées dans le tableau 3.1 et comparées à celles que l'on obtient de manière absolue par RBS après mesure de l'aire du pic du cobalt : $9,1 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² et $9,4 \cdot 10^{16}$ Co.cm⁻² respectivement.

	Dose obtenue par ellipsométrie (cm ⁻²)	Dose absolue par RBS (cm ⁻²)
Echantillon implanté à 295K	$8,9 \cdot 10^{16}$	$9,1 \cdot 10^{16}$
Echantillon implanté à 873K	$8,8 \cdot 10^{16}$	$9,4 \cdot 10^{16}$

TAB. 3.1: Valeurs numériques des doses de cobalt obtenues par ellipsométrie après modélisation et obtenues de manière absolue par RBS après mesure de l'aire du pic du cobalt.

3.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réponse ellipsométrique d'échantillons nanostructurés de cobalt. Les échantillons obtenus par implanation ionique ont été présentés. La méthode de l'implantation offre la possibilité de former des nanostructures de nombreux matériaux, elle est de plus disponible sur les lignes industrielles de la microélectronique mais elle a l'inconvénient de fournir des échantillons nanostructurés complexes. Nous disposons de deux types d'échantillon, l'un implanté à température ambiante, l'autre implanté à 600°C. Les deux échantillons ont été implantés à la même dose de $10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Ces échantillons ont préalablement été caractérisés par microscopie électronique à transmission et par spectrométrie de rétrodiffusion d'ions Rutherford. Il a été montré que ces deux échantillons diffèrent essentiellement par la taille des particules formées après implantation. Les particules obtenues à température ambiante ont un diamètre moyen de 3.5 nm tandis que les particules obtenues à 600°C ont un diamètre moyen de 7 nm. Hormis cette différence de taille, ils semblent tous deux présenter des structures semblables.

Les deux échantillons implantés présentent des réponses ellipsométriques similaires. Ces réponses sont cependant différentes de celles d'un échantillon non-implanté, ce qui met directement en évidence l'effet des inclusions de cobalt. Un travail de modélisation des échantillons implantés est nécessaire pour comprendre plus en détail ces réponses optiques. L'essentiel du travail exposé dans ce chapitre a consisté en la modélisation des échantillons en nous focalisant sur la distribution des particules en fonction de la profondeur, en cherchant à reproduire et comprendre les effets de la répartition en profondeur de ces nanostructures sur la réponse optique. Pour cela, nous avons proposé dans un premier temps deux approches, l'une utilisant un profil d'indice discret, l'autre utilisant un profil d'indice continu, basées sur l'approximation de Maxwell-Garnett. Cependant, dans un deuxième temps, l'étude d'un modèle plus simple où les nanostructures sont regroupées de manière homogène dans une zone centrale a permis d'obtenir un accord bien meilleur avec l'expérience. Cette approche consistant à modéliser l'échantillon par un empilement de trois couches semble être la meilleure façon de représenter les échantillons implantés. Elle permet de plus d'estimer les paramètres caractéristiques de l'échantillon tels que les épaisseurs des différentes couches ainsi que la fraction volumique de cobalt.

Il convient donc, du point de vue optique, de représenter un tel profil de nanostructures en profondeur par un profil équivalent carré. Nous avons donné une interprétation de cet effet en terme de concentration de nanostructures sur des distances caractéristiques d'un ordre de grandeur inférieures à la longueur d'onde. Dans cette discussion il faut garder à l'esprit que la notion de milieu effectif est une grandeur macroscopique moyenne. Il semblerait que sur de faibles étendues spatiales de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres,

un ensemble de nanostructures en faible concentration (fraction volumique inférieure à quelques pourcents) ne se comporte pas comme un milieu effectif mais comme un ensemble de centres diffuseurs. Une étude théorique et mathématique plus poussée de cet effet serait particulièrement intéressante et consisterait en une poursuite pertinente de ce travail.

Chapitre 4

Discussion des propriétés optiques de couches minces nanostructurées isotropes

Nous avons vu que les couches implantées dans lesquelles se forment les particules peuvent être représentées avec un très bon accord par un empilement de trois sous-couches : une couche de mélange de particules et de silice contenue entre deux couches de silice pure. Un tel mélange est très bien représenté par la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett. Afin d'évaluer la pertinence des résultats obtenus par ellipsométrie à partir du modèle à trois couches, une comparaison est faite avec la spectrométrie de rétrodiffusion d'ions Rutherford (RBS). Cette technique consiste à bombarder la couche cible d'ions légers et à mesurer le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés par le potentiel coulombien des atomes de la cible. L'énergie des ions rétrodiffusés dépend de la masse des atomes de la cible et également de la distance parcourue par l'ion rétrodiffusé avant et après la collision, qui cède une partie d'énergie à la cible par ralentissement. Cette technique permet donc une analyse quantitative de la composition d'un matériau en fonction de la profondeur. Elle permet de déterminer directement par exemple la quantité d'ions implantés. C'est cependant, en ce qui concerne l'analyse en fonction de la profondeur, comme l'ellipsométrie, une technique indirecte qui nécessite donc l'élaboration d'un modèle dont on compare la réponse aux données expérimentales. Elle permet donc de très bien tester le modèle à trois couches élaboré en ellipsométrie. Nous présentons donc dans ce chapitre la comparaison que nous avons effectuée entre RBS et ellipsométrie.

De plus dans les travaux présentés précédemment, différentes hypothèses simplificatrices ont été avancées, associées néanmoins à des effets pouvant intervenir dans la réponse de ces échantillons comme les effets de taille des particules, l'oxydation de particules et les défauts de la silice dûs aux mécanismes d'implantation. Nous allons discuter également

ces différentes hypothèses. Pour cela, nous avons conduit différents travaux de simulation que nous présentons dans ce chapitre sur de tels échantillons à priori complexes afin d'analyser ces différents effets sur la réponse optique. Ce travail est intéressant en vue des perspectives plus larges d'étude de ce genre de systèmes telles que les propriétés magnéto-optiques.

4.1 Comparaison avec les résultats RBS

Rappelons que la technique de la RBS fait intervenir le phénomène de rétrodiffusion et fait également intervenir la perte d'énergie de l'ion rétrodiffusé sur son parcours dans l'échantillon avant et après rétrodiffusion. La rétrodiffusion est caractéristique du type d'atome avec lequel s'est effectuée la collision tandis que la perte d'énergie de parcours est caractéristique de la localisation en profondeur de l'atome avec lequel s'est effectuée la collision. La mesure de l'aire du pic permet de déterminer de manière absolue la quantité d'atomes de l'espèce correspondant à ce pic par unité de surface de l'échantillon. Ainsi les doses d'ions cobalt implantés dans nos couches sont estimées à $9.1 \cdot 10^{16} \text{ Co.cm}^{-2}$ et $9.4 \cdot 10^{16} \text{ Co.cm}^{-2}$ respectivement pour l'échantillon implanté à température ambiante et pour l'échantillon implanté à 600°C . L'exploitation de la forme de ces pics n'est pas absolue mais nécessite la modélisation de la structure de l'échantillon en terme de concentrations atomiques relatives des différentes espèces en fonction de la profondeur et de densité de la couche en fonction de la profondeur. En cela elle est une technique parfaitement adaptée à la comparaison du modèle à trois couches établi à partir des mesures ellipsométriques. La pertinence de ce modèle à trois couches développé dans notre étude ellipsométrique peut être testée en comparant les résultats de simulation obtenus par ce modèle aux résultats expérimentaux de RBS. Cette comparaison n'est cependant possible qu'après conversion des grandeurs «optiques» vers les grandeurs «RBS». Nous avons pour cela développé différents modèles de calcul permettant de convertir les fractions volumiques obtenues par ellipsométrie, moyennant certaines hypothèses sur le matériau composite, en concentrations atomiques et densités qui sont les paramètres d'entrée de la simulation RBS.

4.1.1 Relations entre paramètres «optiques» et paramètres «RBS»

On considère deux constituants A et B d'un milieu nanostructuré. A est le matériau constituant le milieu hôte et B est le matériau constituant les inclusions. On les associe à des pseudo-molécules AB_x , x étant le nombre d'atomes ou molécules de type B relativement au nombre d'atomes ou molécules de type A . Dans notre cas on prendra $A : \text{SiO}_2$ et $B : \text{Co}$. On utilise de plus les notations suivantes :

n_A, n_B : nombre d'atomes (de molécules) du matériau A ou B par unité de volume du matériau A ou B pur (m^{-3}),

M_A, M_B : masse molaire du matériau A ou B pur (g.mol^{-1}),
 m_A, m_B : masse moyenne d'un atome (d'une molécule) du matériau A ou B pur (g),
 v_A, v_B : volume moyen d'un atome (d'une molécule) du matériau A ou B pur (m^3),
 ρ_A, ρ_B : densité du matériau A ou B pur (masse volumique) (g.m^{-3}),
 N_a : nombre d'Avogadro.

Ces grandeurs sont liées par :

$$n_A = \frac{1}{v_A} = \frac{\rho_A}{m_A} = \frac{\rho_A N_a}{M_A}, \quad n_B = \frac{1}{v_B} = \frac{\rho_B}{m_B} = \frac{\rho_B N_a}{M_B}. \quad (4.1)$$

Notons que ces grandeurs sont relatives aux matériaux A et B dans l'état où ils sont dans la couche nanostructurée. Du fait des contraintes introduites par le processus d'implantation, ces grandeurs, exceptée la masse, peuvent être différentes de celles des matériaux massifs purs. n, m, v et ρ sont les quantités correspondantes pour les pseudo-molécules AB_x (par exemple, n est le nombre de pseudo-molécules AB_x par unité de volume de la couche composite). Elles sont liées par :

$$n = \frac{1}{v} = \frac{\rho N_a}{m}, \quad \text{avec } m = m_A + x m_B. \quad (4.2)$$

f est la fraction volumique du constituant B , c'est-à-dire le rapport du volume occupé par le constituant B au volume total du composite ($A + B$). Puisqu'il y a nx atomes de B par unité de volume, la fraction volumique est obtenue par :

$$f = nxv_B, \quad \text{et } 1 - f = nv_A, \quad (4.3)$$

soit :

$$x = \frac{f}{1 - f} \frac{v_A}{v_B} = \frac{f}{1 - f} \frac{\rho_B m_A}{\rho_A m_B}. \quad (4.4)$$

La densité du composite est donnée par :

$$\rho = nxm_B + nm_A = f\rho_B + (1 - f)\rho_A. \quad (4.5)$$

D_B est la dose d'ions implantés c'est-à-dire le nombre d'éléments de l'espèce B dans le milieu hôte par unité de surface de l'échantillon (m^{-2}). Dans le cadre du modèle à trois couches, les ions sont implantés dans la couche intermédiaire d'épaisseur e_2 , ce qui donne :

$$D_B = nx e_2 = \frac{f}{v_B} e_2. \quad (4.6)$$

On cherche à déterminer les densités et les concentrations atomiques qui sont les paramètres d'entrée de la simulation RBS. Ils dépendent des paramètres caractéristiques de chacun des deux matériaux. Plusieurs hypothèses sur ces paramètres sont envisageables.

Hypothèse du mélange

On considère que le volume moyen des atomes dans le milieu composite n'a pas changé par rapport aux valeurs des matériaux massifs purs correspondant. Autrement dit, les nanostructures sont formées dans la couche sans effets de contraintes. Dans cette hypothèse, les grandeurs caractérisant les deux matériaux sont celles des matériaux massifs purs correspondant qu'on notera $\rho_{SiO_2}^0$, ρ_{Co}^0 , $v_{SiO_2}^0$ et v_{Co}^0 . On a alors :

$$x = \frac{f}{1-f} \frac{v_{SiO_2}^0}{v_{Co}^0} = \frac{f}{1-f} \frac{\rho_{Co}^0}{\rho_{SiO_2}^0} \frac{m_{SiO_2}^0}{m_{Co}^0}, \quad (4.7)$$

$$D_B = \frac{f}{v_{Co}^0} e_2, \quad (4.8)$$

$$\rho = f\rho_{Co}^0 + (1-f)\rho_{SiO_2}^0. \quad (4.9)$$

Hypothèse du volume constant

On implante B dans A et on suppose que le volume totale de la couche ne change pas après implantation. Autrement dit, on a $n=n_{SiO_2}^0$. De plus, il y a contraction du volume élémentaire moyen des deux constituants dans le même rapport, c'est-à-dire :

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{v_{SiO_2}^0}{v_{Co}^0} = \frac{\rho_{Co}^0}{\rho_{SiO_2}^0} \frac{m_{SiO_2}^0}{m_{Co}^0}, \quad (4.10)$$

donc :

$$x = \frac{f}{1-f} \frac{v_{SiO_2}^0}{v_{Co}^0} = \frac{f}{1-f} \frac{\rho_{Co}^0}{\rho_{SiO_2}^0} \frac{m_{SiO_2}^0}{m_{Co}^0}, \quad (4.11)$$

$$D_B = n_{SiO_2}^0 \frac{f}{1-f} \frac{v_{SiO_2}^0}{v_{Co}^0} e_2 = \frac{f}{1-f} \frac{\rho_{Co}^0}{m_{Co}^0} e_2, \quad (4.12)$$

$$\rho = n_{SiO_2}^0 \frac{f}{1-f} \frac{v_{SiO_2}^0}{v_{Co}^0} m_{Co}^0 + n_{SiO_2}^0 m_{SiO_2}^0 = \frac{f}{1-f} \rho_{Co}^0 + \rho_{SiO_2}^0. \quad (4.13)$$

Hypothèse de la densité constante

On implante B dans A et on suppose que la densité ne change pas. Autrement dit, on a $\rho = \rho_{SiO_2}^0$. On suppose que la densité inchangée implique une contraction des volumes élémentaires des deux constituants dans le même rapport de sorte qu'on a encore cette

fois :

$$x = \frac{f}{1-f} \frac{v_{SiO_2}^0}{v_{Co}^0} = \frac{f}{1-f} \frac{\rho_{Co}^0}{\rho_{SiO_2}^0} \frac{m_{SiO_2}^0}{m_{Co}^0}. \quad (4.14)$$

On a alors :

$$D_B = \frac{\rho_{SiO_2}^0}{m_{SiO_2}^0 + x m_{Co}^0} x e_2 = \frac{1}{v_{Co}^0} \frac{f \rho_{SiO_2}^0}{f \rho_{Co}^0 + (1-f) \rho_{SiO_2}^0} e_2. \quad (4.15)$$

Les résultats numériques des paramètres «RBS» obtenus à partir de la fraction volumique et des épaisseurs déterminées par ellipsométrie sont données dans le tableau 4.1 pour ces trois modes de calcul. Nous avons pris comme valeur pour ces applications numériques : $\rho_{SiO_2}^0 = 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{Co}^0 = 8.9 \text{ g.cm}^{-3}$, $M_{SiO_2}^0 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{Co}^0 = 59 \text{ g.mol}^{-1}$ [93] ainsi que les épaisseurs déterminées par ellipsométrie e_2 de 140 nm et 136 nm respectivement pour l'échantillon implanté à température ambiante et l'échantillon implanté à 600°C. Rappelons que les doses d'ions implantés déduites de la mesure de l'aire du pic RBS du cobalt sont respectivement $9.1 \cdot 10^{16} \text{ Co.cm}^{-2}$ et $9.4 \cdot 10^{16} \text{ Co.cm}^{-2}$ pour l'échantillon implanté à température ambiante et pour l'échantillon implanté à 600°C. On observe donc une légère sous-estimation de ces doses par le modèle «mélange», une légère sur-estimation par le modèle «volume constant» et une sous-estimation bien plus nette par le modèle «densité constante». L'hypothèse de densité constante consiste à négliger l'apport du cobalt sur les densités. Le cobalt étant bien plus dense que la silice, l'approche de densité constante ne peut être valable que pour de très faibles fractions volumiques comme montré par la relation (4.9). Cette hypothèse semble donc moins réaliste que les deux autres. Notons que ceci se confirme dans le calcul des doses pour lesquels on obtient des résultats très différents dans le cas de la densité constante par rapport aux deux autres hypothèses. Pour cela nous ne considérerons pas cette hypothèse de densité constante dans la suite de nos simulations.

	Echantillon implanté à 295K			Echantillon implanté à 873K		
	x	ρ	D_B	x	ρ	D_B
Mélange	0.31	2.67	8.89^{16}	0.31	2.68	8.78^{16}
Volume constant	0.31	2.87	9.54^{16}	0.31	2.88	9.44^{16}
Densité constante	0.31	2.2	7.31^{16}	0.31	2.2	7.21^{16}

TAB. 4.1: Valeurs numériques des paramètres de simulation RBS : x (concentration atomique relative de cobalt), ρ (densité, g.cm^{-3}) et D_B (dose de cobalt implanté, cm^{-2}), obtenus à partir des paramètres ellipsométriques par différents modèles de passage des paramètres «optiques» vers les paramètres «RBS».

4.1.2 Résultats de simulation RBS

Nous avons utilisé le modèle à trois couches développé dans l'étude ellipsométrique afin de simuler les spectres RBS. Les épaisseurs sont celles déterminées en ellipsométrie soit 140 nm et 136 nm respectivement pour l'échantillon implanté à température ambiante et l'échantillon implanté à 600°C. Les paramètres d'entrée de la simulation RBS sont donnés dans le tableau 4.1. Les résultats de simulation RBS comparés aux résultats expérimentaux sont donnés dans le cas «mélange» sur la figure 4.1 et dans le cas «volume constant» sur la figure 4.2.

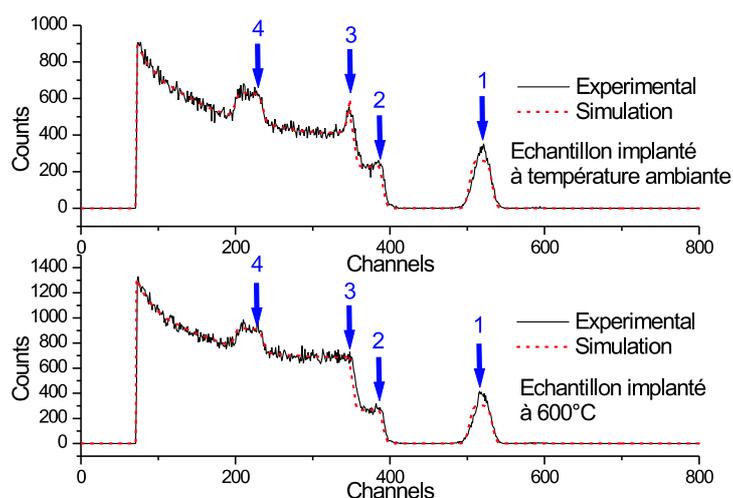


FIG. 4.1: Données expérimentales (lignes continues) et simulations (lignes pointillées) RBS dans le cas du modèle «mélange» pour la couche de silice implantée à température ambiante (haut) et pour la couche implantée à 600°C (bas).

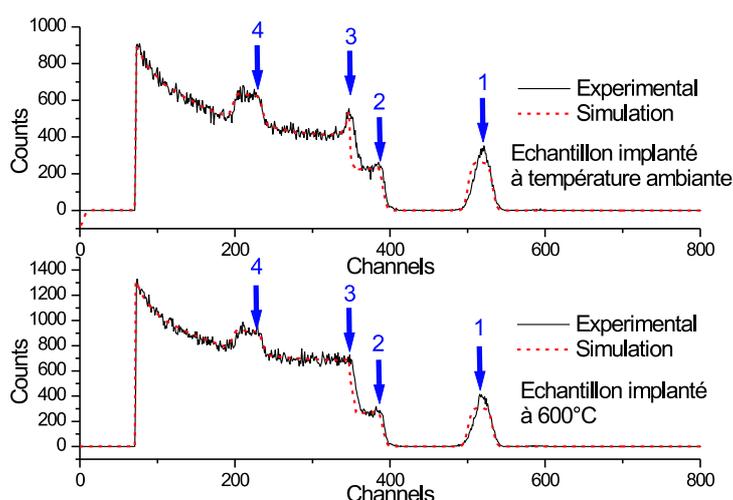


FIG. 4.2: Données expérimentales (lignes continues) et simulations (lignes pointillées) RBS dans le cas du modèle «volume constant» pour la couche de silice implantée à température ambiante (haut) et pour la couche implantée à 600°C (bas).

Notons que les résultats de simulations RBS sont donnés après ajustement des hauteurs de la région du silicium pour tenir compte des diffusions multiples et des effets de canalisation. Pour ces deux simulations, on observe pour les deux échantillons un désaccord sur la forme du pic de cobalt. Cette différence est due au fait qu'on simule une distribution carrée de cobalt en fonction de la profondeur alors qu'en réalité cette distribution est plus douce et tend vers une forme gaussienne. Le désaccord sur l'aire du pic est dû à une mésestimation par ellipsométrie de la quantité de cobalt à l'intérieur de la couche, l'onde optique n'étant pas sensible à l'entière quantité de cobalt implanté.

Dans la cas du modèle «mélange» la position des différents seuils est correctement prédite par ce modèle, ce qui montre que les épaisseurs et les densités obtenues à partir des mesures ellipsométriques et calculées dans le cadre du modèle «mélange» sont correctes. Dans la cas du modèle «volume constant» On constate cette fois-ci un désaccord un peu plus marqué sur la position du seuil silicium du substrat, qui traduit une légère surestimation des densités. Dans ces simulations, on a fait soit l'hypothèse des volumes atomiques conservés, soit l'hypothèse du volume de la couche conservée. En pratique, on n'est certainement pas dans un de ces deux cas idéaux mais on peut penser qu'on est plutôt dans un cas avec un volume atomique conservé pour le cobalt et des contraintes locales sur la silice, comme cela a pu être observé sur des systèmes similaires [94–96]. Dans les deux cas on obtient des positions pour les différents seuils des spectres RBS en bon accord avec les prédictions. Ceci confirme la légitimité des valeurs des épaisseurs et fractions volumiques déterminées dans le cadre du modèle à trois couches.

4.2 Discussion des effets de taille

Une autre approximation effectuée dans notre procédure de modélisation est de considérer les constantes optiques du matériau massif pour le cobalt nanostructuré. Cependant malgré cette approximation, nous avons obtenu un très bon accord entre théorie et expérience. Afin de comprendre l'influence des effets de taille sur la réponse optique, nous discutons d'abord des effets de taille dans le cas d'une particule de cobalt isolée avant d'introduire ces effets de taille dans les simulations ellipsométriques.

4.2.1 Discussion sur le comportement optique du cobalt

Une particule isolée de permittivité diélectrique $\epsilon_i = \epsilon_{i1} - i\epsilon_{i2}$ dans un milieu hôte diélectrique transparent de permittivité diélectrique ϵ_h est polarisée sous l'effet d'un champ électrique local selon la polarisabilité dipolaire α telle que (voir annexe A) :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_h R^3 \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h}, \quad (4.16)$$

où R est le rayon de la sphère. Une résonance peut être attendue lorsque la quantité

$$|\epsilon_i + 2\epsilon_h| = \sqrt{[\epsilon_{i1} + 2\epsilon_h]^2 + [\epsilon_{i2}]^2} \quad (4.17)$$

est minimale. C'est dans ces conditions que la sensibilité au matériau formant l'inclusion est maximale. Dans le cas de matériaux où ϵ_{i2} prend des valeurs faibles ou varie lentement avec la fréquence de la lumière incidente, la condition précédente est remplie lorsque $\epsilon_{i1} = -2\epsilon_h$. C'est le cas de métaux présentant un bon comportement d'électrons de Drude, pour lesquels la contribution ϵ_{i2} s'éteint si l'on se place dans un domaine spectral de fréquences bien plus élevées que la fréquence de relaxation Γ et si de plus, dans cette région spectrale, les transitions interbandes ont de faibles effets sur ϵ_{i2} . La résonance prend alors le nom de plasmon de surface et correspond à l'oscillation collective du nuage d'électrons de conduction. Cette résonance est connue pour présenter de forts effets liés à la taille finie des sphères, notamment pour des métaux tels que l'or, l'argent et les métaux alcalins [18–26].

En revanche, du fait de leur mauvais comportement d'électrons libres, les métaux de transition présentent rarement cette résonance de plasmon de surface. Cette remarque est illustrée sur la figure 4.3 où sont représentées les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du cobalt. On a également représenté sur cette figure la partie de Drude extraite de la constante diélectrique du cobalt massif en utilisant les paramètres de Drude du cobalt donnés par Ordal et collaborateurs [97], soit $\hbar\omega_P = 3.98$ eV et $\hbar\Gamma_{bulk} = 0.037$ eV. Ces courbes mettent effectivement en évidence la faible contribution des électrons de Drude par rapport à la permittivité diélectrique totale du cobalt, particulièrement dans la région des faibles longueurs d'onde.

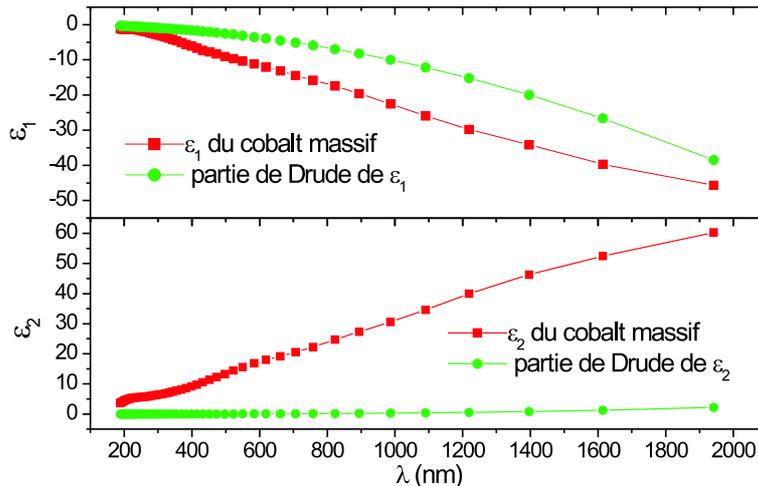


FIG. 4.3: Partie réelle (haut) et partie imaginaire (bas) de la permittivité diélectrique relative du cobalt massif ainsi que de sa partie de Drude.

En outre le tracé de la courbe $|\epsilon_i + 2\epsilon_h|$ (figure 4.4) nous montre que cette quantité

est minimale dans la région de l'ultraviolet-proche visible. C'est donc dans cette région spectrale que les effets des inclusions de cobalt sont les plus marqués et c'est donc dans cette région spectrale que la sensibilité au matériau de l'inclusion est maximale. Mais puisque dans cette région spectrale le comportement en électrons libres est très faible, on peut conclure que les effets de taille liés aux électrons libres sont également très faibles.

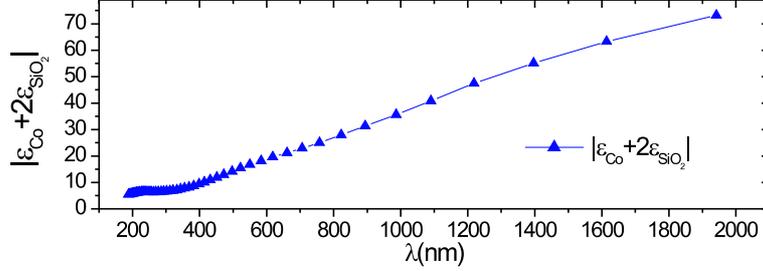


FIG. 4.4: Dénominateur de l'expression de la polarisabilité d'une particule isolée de cobalt dans la silice.

4.2.2 Modélisation classique des effets de taille

La manière classique de tenir compte des effets de taille sur les électrons de conduction consiste à remplacer dans la fonction diélectrique du métal, la constante d'amortissement par une constante d'amortissement tenant compte de la taille finie de la particule. Cette constante diélectrique prend alors la forme [18] :

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon_{bulk}(\omega) + \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega - i\Gamma_{bulk})} - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega - i\Gamma(R))}, \quad (4.18)$$

où ω_P est la fréquence plasma du métal, $\Gamma(R) = \Gamma_{bulk} + \frac{Av_f}{R}$, v_f étant la vitesse de Fermi des électrons. L'approche classique est tout à fait adaptée à nos particules qui ont majoritairement une taille supérieure à 3 nm. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du cobalt nanostructuré ainsi calculées (en prenant $\hbar\omega_P=3.98$ eV, $\hbar\Gamma_{bulk}=0.037$ eV, $v_f=1.96 \cdot 10^6$ m.s⁻¹ et $A=1$) sont représentées sur la figure 4.5 pour différentes valeurs de rayon. Conformément à la conclusion de la discussion précédente, la comparaison des spectres pour les différentes valeurs de rayons montre de très faibles changements dans le spectre visible et des changements plus significatifs dans l'infrarouge.

Les réponses ellipsométriques calculées en utilisant les constantes diélectriques modifiées pour différentes valeurs de rayons sont présentées sur la figure 4.6. Puisque les écarts sur les réponses ellipsométriques sont très faibles par rapport à ceux trouvés en utilisant les constantes diélectriques du matériau massif, on a également représenté sur cette figure les différences $\tan \Psi(R) - \tan \Psi_{bulk}$ et $\cos \Delta(R) - \cos \Delta_{bulk}$ pour ces différentes valeurs

de rayon, $\tan \Psi_{\text{bulk}}$ et $\cos \Delta_{\text{bulk}}$ étant les spectres simulés en utilisant les valeurs de la constante diélectrique du matériau massif. Ces calculs ont été effectués en utilisant le modèle à trois couches de l'échantillon implanté à température ambiante.

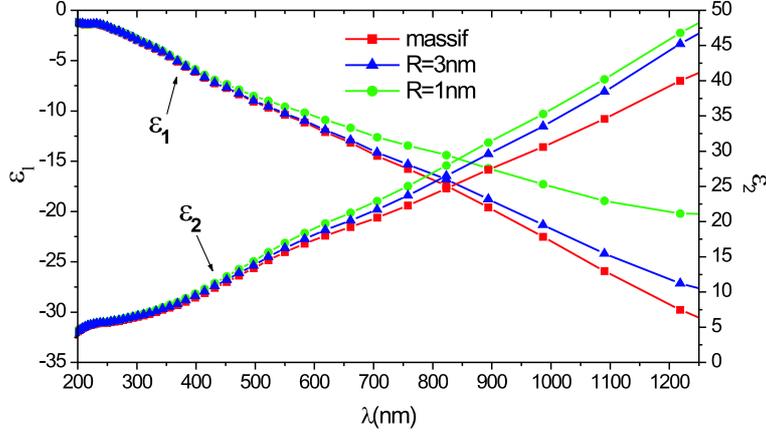


FIG. 4.5: Constante diélectrique du cobalt nanostructuré pour différentes valeurs du rayon.

L'examen de ces courbes montre que les écarts entre les réponses ellipsométriques obtenues en introduisant une dépendance en taille et celles obtenues en considérant le cobalt massif sont très faibles. Cette dépendance en taille très faible des réponses ellipsométriques s'explique par la faible contribution des électrons libres dans la région spectrale (faibles longueurs d'onde) de sensibilité au matériau de l'inclusion. En outre la région des longueurs d'onde plus élevées, où se manifestent les effets de taille sur la constante diélectrique du cobalt (figure 4.5), correspond à une zone spectrale plus éloignée de la zone de sensibilité au matériau de l'inclusion. En effet dans cette région nous sommes dans les conditions où $|\varepsilon_i| \gg |\varepsilon_h|$, si bien que $\alpha \approx 4\pi\varepsilon_h R^3$ et la sensibilité au matériau constituant l'inclusion est perdue.

Outre la faible sensibilité des inclusions aux effets de taille sur les électrons de Drude du cobalt, la contribution des inclusions est de plus atténuée dans la réponse optique globale de l'ensemble de l'échantillon prenant en compte les réflexions partielles à chaque interface du modèle. L'ensemble de ces éléments explique la quasi-absence des effets de taille sur la réponse optique des échantillons et explique que nous parvenions à correctement reproduire le comportement des échantillons en utilisant les constantes optiques du cobalt massif pour les inclusions nanométriques. Ce comportement massif a déjà été observé par Niklasson [98]. On peut donc supposer l'existence d'effets de taille sur les électrons libres, mais par ellipsométrie et de manière générale par optique linéaire, ces effets se manifestent dans une zone spectrale où la sensibilité au matériau formant l'inclusion est faible et sont donc difficilement observables.

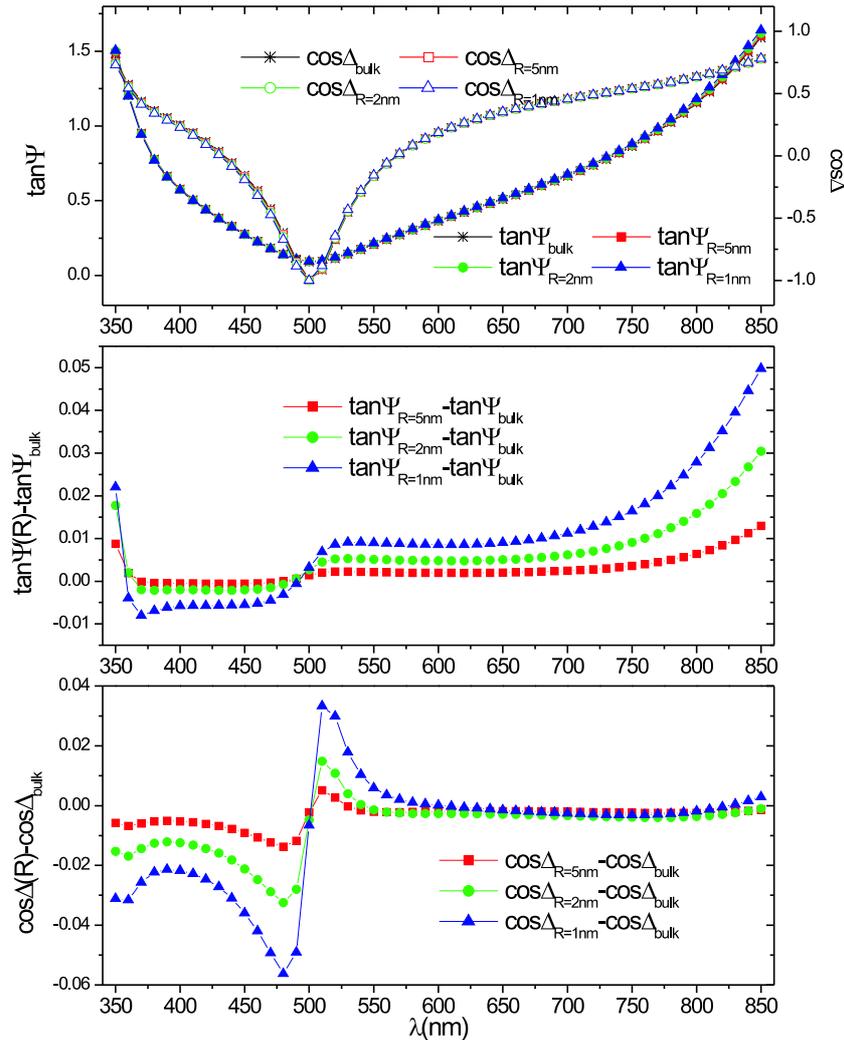


FIG. 4.6: Effets de la taille sur la réponse ellipsométrique calculée : paramètres ellipsométriques pour différentes valeurs de rayon de l'inclusion (haut), différences sur $\tan \Psi$ (milieu) et différences sur $\cos \Delta$ (bas) par rapport aux réponses calculées en utilisant les constantes diélectriques du matériau massif.

Quant aux électrons de coeur et aux transitions interbandes, notre approche massive pour le cobalt semble indiquer qu'il n'y a pas d'effets de taille sur ces transitions interbandes intervenant dans le visible et l'ultraviolet, là où l'on est sensible au matériau. Comme cela a été discuté au paragraphe 1.1.3, les seules données dans la littérature relatives à ces questions sont celles sur les métaux nobles. Dans les métaux nobles, le comportement d'électrons libres est d'un ordre comparable à celui des transitions interbandes autour de la zone de plasmon, zone de grande sensibilité aux propriétés optiques du matériau constituant l'inclusion. Les modèles ne tenant compte que des effets de taille sur les électrons libres suffisent alors à interpréter les observations d'effets de taille, les effets de taille sur les transitions interbandes étant supposés inexistantes ou négligeables. Le cas du cobalt est un peu différent car le comportement en électrons libres est faible devant

les effets des transitions interbandes. C'est l'effet de ces transitions qui est prépondérant mais, puisque la réponse optique des échantillons est correctement reproduite à partir du matériau massif, il semble que les transitions interbandes ne soient pas dépendantes de la taille. Malheureusement nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux sur ce sujet, le cobalt étant même dans son état massif mal connu, avec des propriétés électroniques et une structure de bandes controversée [11, 13–15].

4.3 Discussion des effets des oxydes

Pendant le processus d'implantation, des liaisons chimiques du milieu hôte peuvent être cassées et des composés chimiques tels que siliciure et oxydes peuvent se former. A cause de la grande mobilité de l'oxygène à l'intérieur de la couche, l'oxydation des particules est la plus probable. Nous allons étudier par simulation sur la réponse ellipso-métrique les effets de la formation de CoO, composé le plus favorable du point de vue thermodynamique. Les effets d'une telle oxydation peuvent être inclus dans les réponses optiques simulées en ajoutant une coquille d'oxyde autour des particules de cobalt métallique. Nous envisageons donc des particules formées d'un coeur de cobalt métallique de rayon R_a et de permittivité ϵ_a et d'une coquille de cobalt oxydé de rayon externe R_b et de permittivité ϵ_b . La polarisabilité d'une telle particule est donnée par [99] :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_h R_b^3 \frac{\eta^3(\epsilon_h + 2\epsilon_b)(\epsilon_b - \epsilon_a) + (\epsilon_a + 2\epsilon_b)(\epsilon_h - \epsilon_b)}{2\eta^3(\epsilon_h - \epsilon_b)(\epsilon_a - \epsilon_b) - (\epsilon_b + 2\epsilon_h)(\epsilon_a + 2\epsilon_b)}, \quad (4.19)$$

avec $\eta = \frac{R_a}{R_b}$.

Cette polarisabilité est insérée dans l'équation de Maxwell-Garnett afin de calculer la réponse optique du milieu composite. Nous l'avons fait dans le cas du CoO, en prenant les constantes optiques de l'oxyde de Powell et Spicer [100]. Les résultats de simulation sont donnés sur la figure 4.7 pour l'échantillon implanté à température ambiante. Elles ont été obtenues en ajoutant $0.5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ atomes de cobalt sous forme de CoO dans la couche intermédiaire du modèle à trois couches. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sans oxyde pour différentes valeurs du paramètre η .

Les simulations sont données pour $\eta=0, 0.1, 0.5, 0.8$ et 0.9 . Elles conduisent toutes pour ces valeurs à des résultats très similaires. On a donc également représenté sur cette figure les différences $\tan \Psi(\eta) - \tan \Psi_{\text{sans oxyde}}$ et $\cos \Delta(\eta) - \cos \Delta_{\text{sans oxyde}}$ pour ces différentes valeurs du paramètre η . $\tan \Psi_{\text{sans oxyde}}$ et $\cos \Delta_{\text{sans oxyde}}$ sont les spectres calculés selon le modèle à trois couches sans considérer d'oxyde. On observe un léger décalage entre la courbe sans oxydes et les courbe avec oxydes. Dans le cadre de la théorie dipolaire, il a été

mis en évidence que l'ajout d'une fine coquille d'oxyde a pour effet de décaler la résonance dipolaire [99]. Cependant les courbes obtenues pour les différentes valeurs du paramètre η sont quasiment superposées, ce qui met en évidence la faible influence du paramètre η sur la réponse optique calculée. Ce comportement est explicable par le fait que, quand η est petit, la fraction volumique de particules inoxydées reste quasiment inchangée alors que quand η est plus élevé la polarisabilité de la particule enrobée tend vers celle d'une particule de cobalt pur. Nous constatons finalement que l'ajout d'atomes de cobalt sous forme oxydée ne permet pas de perfectionner l'accord entre théorie et expérience.

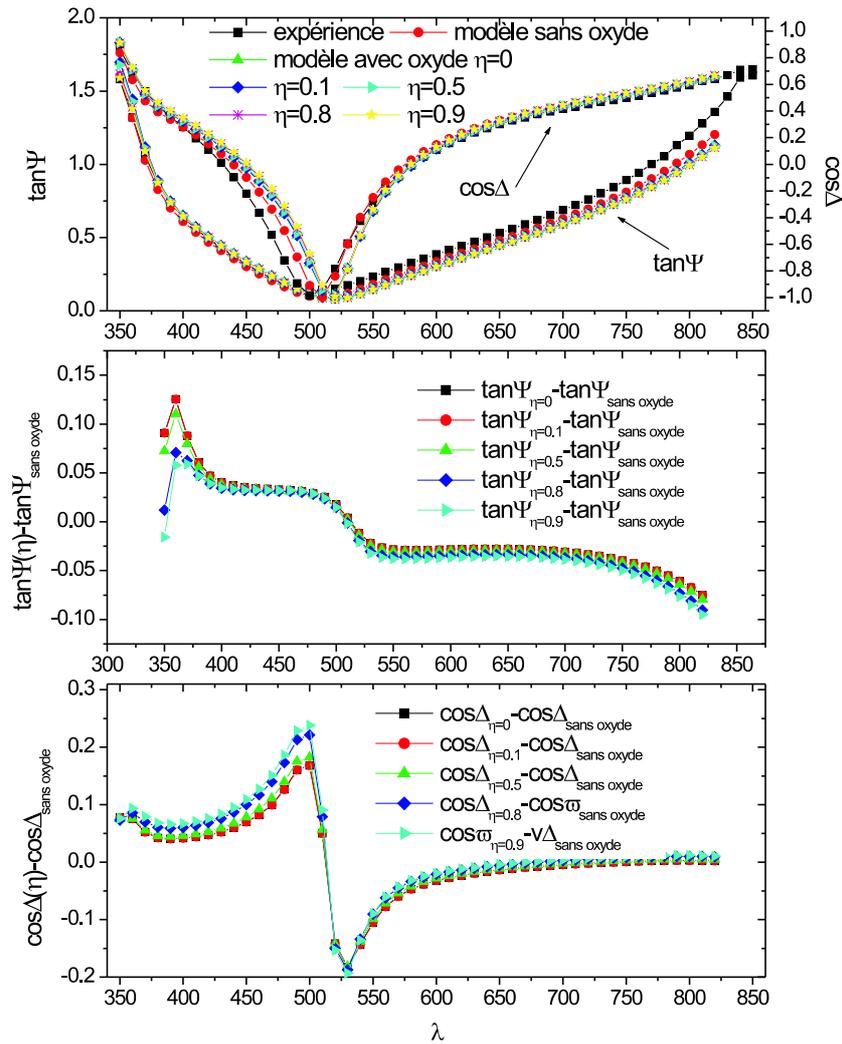


FIG. 4.7: Simulations des réponses ellipsométriques incluant l'effet de particules oxydées pour la couche de silice implantée à température ambiante : paramètres ellipsométriques pour différentes valeurs du paramètre η , différences sur $\tan \Psi$ (milieu) et différences sur $\cos \Delta$ (bas) par rapport aux réponses calculées sans oxyde.

4.4 Discussion des effets des défauts de la silice

L'implantation ionique peut produire des changements structuraux du milieu hôte. En particulier elle est responsable d'amorphisation, de compaction ou de relaxation de la matrice [95,101,102], qui peuvent conduire à de faibles changements de l'indice de réfraction. Cependant l'implantation ionique a pour effet principal de casser des liaisons chimiques dans la matrice hôte. Les défauts de la silice liés à la cassure de ces liaisons sont essentiellement des déficiences ou des excès d'oxygène [103]. Les plus communs de ces défauts sont les centres B_2 avec une ligne d'absorption vers 245 nm (5eV) et E' avec une ligne d'absorption vers 213 nm (5.8eV) [103–105]. Bien que situées dans l'ultraviolet, les transitions associées à ces défauts sont susceptibles d'avoir des conséquences sur le spectre visible. Différentes simulations ont été effectuées afin d'étudier ces éventuels effets. Afin d'explorer un domaine spectral plus large incluant l'ultraviolet, les mesures ellipsométriques ont été cette fois effectuées à l'aide d'un ellipsomètre à modulateur photoélastique Uvisel de Horiba Jobin Yvon dans le domaine spectral [0.7-6.6] eV ([190-1800] nm). Cet instrument mesure les quantités I_c et I_s définies par $I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta$ et $I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta$.

La modélisation de tels défauts n'est pas évidente. Nous avons fait le choix de modéliser ces deux défauts en ajoutant un oscillateur à la silice. L'oscillateur est défini par [106] :

$$\chi = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\omega_0\gamma}, \quad (4.20)$$

où f est la force d'oscillateur, ω_0 la pulsation de résonance, γ le facteur d'élargissement, m est la masse de l'électron et N est la densité d'atomes ou de molécules support de cette transition. Si $\gamma \ll \omega_0$, l'élargissement est lié à la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de cet oscillateur par $\Delta\omega = \gamma$ [107]. Les paramètres de ces oscillateurs ont été donnés par Skuja [103] pour ces différentes transitions, à savoir $\omega_0 = 5.8$ eV, $f = 0.4$, $\Delta\omega = 0.8$ eV pour le centre E' et $\omega_0 = 5$ eV, $f = 0.15$, $\Delta\omega = 0.3$ eV pour le centre B_2 .

Nous traitons chacun de ces deux défauts en introduisant dans notre modèle à trois couches une constante diélectrique de la silice modifiée dans laquelle un oscillateur est ajouté. La constante diélectrique de la silice ainsi modifiée est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_s^2}{\omega_t^2 - \omega^2} + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\omega_0\gamma}, \quad (4.21)$$

avec $\omega_s=12.7$ eV et $\omega_t=12$ eV représentant les paramètres de la loi de dispersion de la silice pure. Nous introduisons un facteur k dans les simulations défini par $N = k N_{SiO_2}$, N_{SiO_2} étant la densité de molécules de SiO_2 dans la silice pure. Cette densité est calculée en prenant une masse volumique pour la silice de $\rho=2.2$ g.cm⁻³. Le paramètre k représente

donc la fraction de molécules de SiO_2 ayant subi un dommage d'implantation et sujet à une transition de cet oscillateur. Par exemple $k=0.25$ signifie qu'une molécule de SiO_2 sur quatre est endommagée. Les effets caractéristiques de l'oscillateur sont illustrés sur la figure 4.8 qui représente la fonction diélectrique de la silice endommagée ainsi recalculée pour les deux types d'oscillateur pour le cas $k=0.1$, c'est-à-dire lorsque 10% des molécules de SiO_2 sont endommagées.

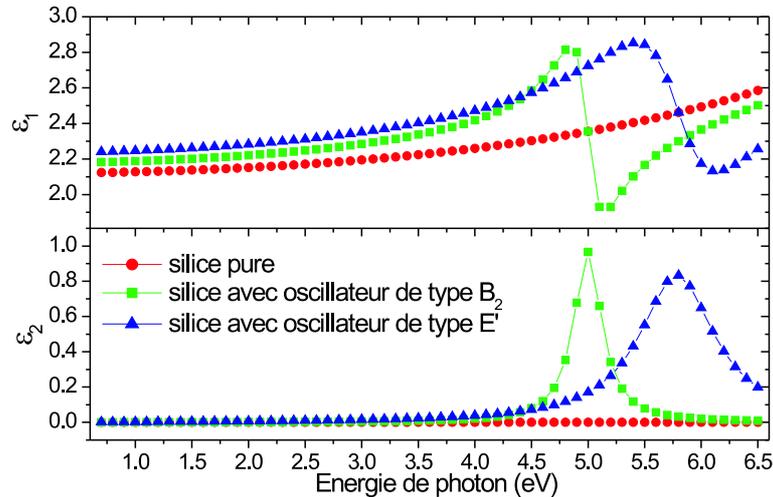


FIG. 4.8: Partie réelle (haut) et partie imaginaire (bas) de la constante diélectrique de la silice pure (disques) et de la constante diélectrique de la silice endommagée, calculée en ajoutant un oscillateur de type B_2 (carrés) ou E' (triangles) sur 10% des molécules de silice.

Les résultats expérimentaux et ceux calculés sont reportés sur la figure 4.9 pour le cas du centre B_2 et sur la figure 4.10 pour le cas du centre E' . Nous ne présentons ici que le cas de l'échantillon implanté à température ambiante, les remarques et conclusions étant les mêmes pour l'échantillon implanté à 600°C . Les résultats calculés sont donnés pour différentes valeurs du paramètre k . Notons que la courbe $k = 0$ correspond au cas de la silice pure sans défauts, c'est-à-dire au modèle initial mis en place au chapitre 3. Ces résultats ont été obtenus après ajustement des épaisseurs et fractions volumiques en minimisant la fonction χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M ([I_c^e - I_c^c]^2 + [I_s^e - I_s^c]^2), \quad (4.22)$$

e faisant référence aux points expérimentaux, c faisant référence aux points calculés, M étant le nombre de points spectraux.

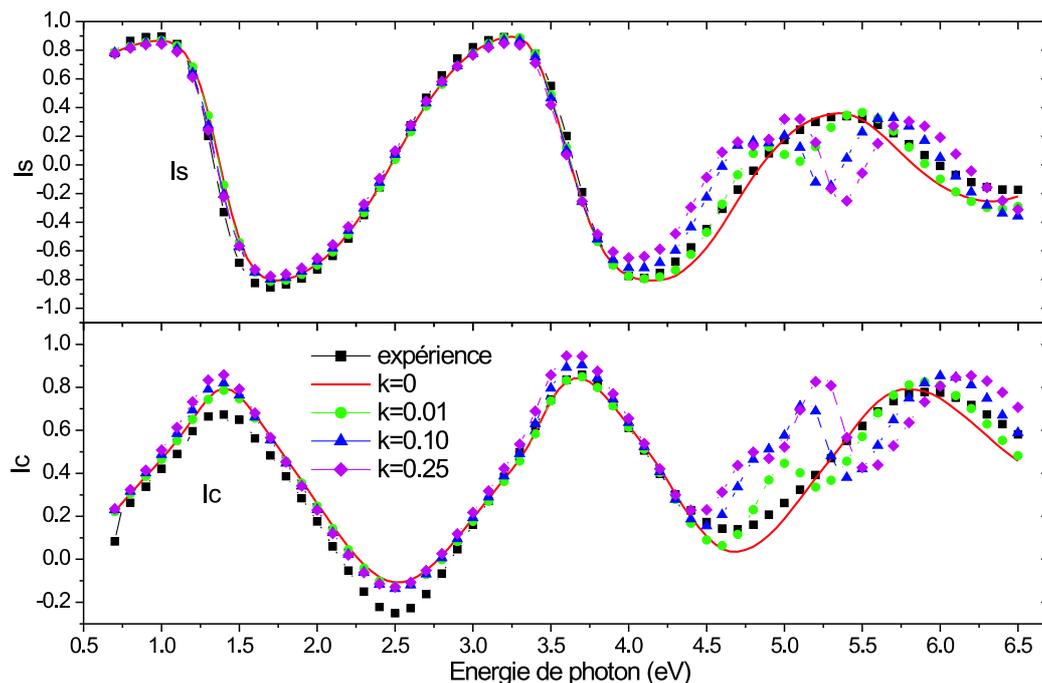


FIG. 4.9: Données expérimentales et simulations des réponses ellipsométriques incluant l'effet d'un oscillateur de type B_2 dans la silice pour le modèle de la couche de silice implantée à température ambiante.

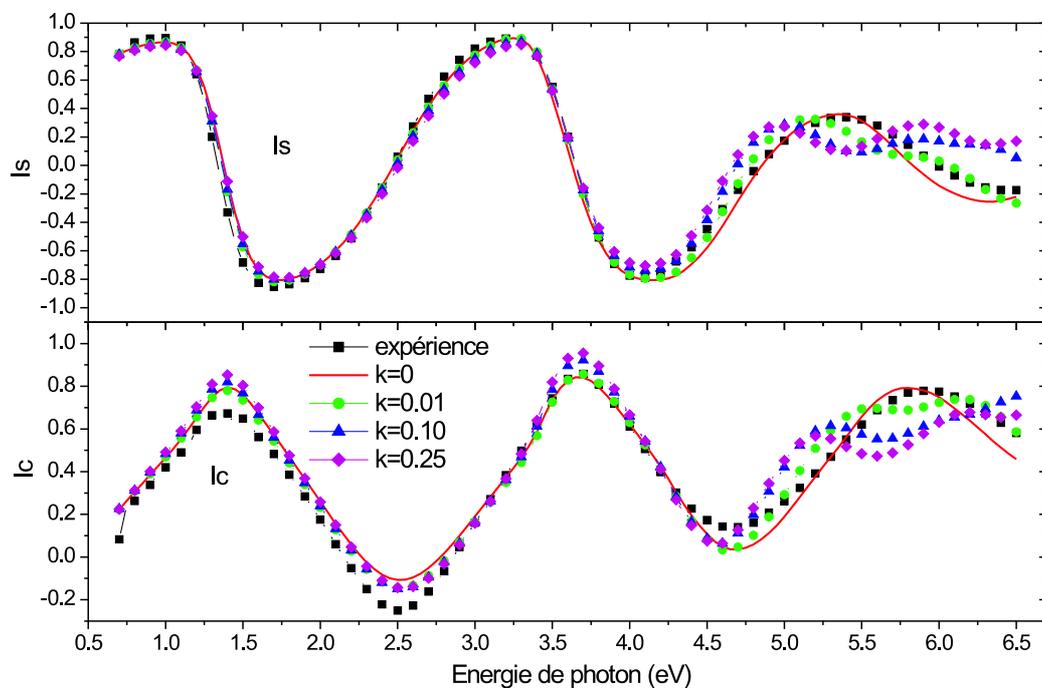


FIG. 4.10: Données expérimentales et simulations des réponses ellipsométriques incluant l'effet d'un oscillateur de type E' dans la silice pour le modèle de la couche de silice implantée à température ambiante.

A l'examen des différentes courbes simulées, on se rend compte que l'accord entre théorie et expérience est le meilleur lorsqu'on ne tient pas compte des effets des défauts dans la silice (courbe $k = 0$). Plus on ajoute de défauts, plus la courbe simulée s'écarte de la courbe expérimentale, surtout dans le domaine de l'ultraviolet où la contribution de l'oscillateur est la plus forte. Il semble donc que les effets des défauts de la silice ne se fassent pas sentir comme ceux d'un oscillateur et ont finalement une contribution négligeable sur la réponse optique des échantillons nanostructurés. Cette constatation est surprenante. Elle peut être liée à la méthode utilisée pour simuler les défauts de la silice. Dans notre simulation nous avons introduit une distribution uniforme de ces défauts alors qu'on peut s'attendre à ce qu'elle diminue avec la profondeur dans l'échantillon. De plus, ces défauts sont dans l'ultraviolet, là également où la contribution des inclusions de cobalt est la plus forte. Une explication serait de considérer localement, autour des nanograins de cobalt, un environnement de molécules de SiO_2 parfaitement formées et non pas une silice modifiée, de sorte que la contribution de l'interface cobalt-silice est correctement prise en compte par de la silice sans défaut. Les défauts de la silice seraient alors localisés, dans ce cas, dans les régions plus «éloignées» des nanostructures. Une telle hypothèse serait vérifiable en considérant des zones d'indice modifié et des zones d'indice non modifié dans la silice. Cette situation constituerait un nouveau cas de simulation intéressant mais néanmoins compliqué du point de vue de la modélisation et des calculs.

4.5 Conclusion du chapitre

L'essentiel du travail exposé dans ce chapitre a consisté à étudier les propriétés optiques des couches nanostructurées de cobalt. De nombreux effets entrent en jeu dans la réponse optique de ces échantillons. Nous avons décomposé et analysé au moyen de diverses simulations leur réponse optique en divers effets susceptibles de jouer un rôle sur la réponse globale de l'échantillon. La pertinence de la représentation de l'échantillon en trois couches a d'abord été confirmée en utilisant ce modèle dans des simulations de réponse RBS. A ce sujet, un ensemble de calculs et de résultats permettant de passer des paramètres «optiques» vers les paramètres «RBS» a été développé. Le modèle optique est en grande partie en bon accord avec les mesures RBS. Ceci montre que les caractéristiques obtenues par ellipsométrie sont très proches des caractéristiques réelles de l'échantillon. Le modèle optique montre néanmoins de petits désaccords par rapports aux mesures RBS. Ces petites différences mettent en évidence les particularités du comportement optique. En particulier, même s'il existe une distribution de particules en fonction de la profondeur dans la zone centrale où sont localisées les particules, l'onde optique se comporte comme si elle avait affaire à une concentration homogène moyenne de particules.

Nous avons étudié la question des effets de taille dans ces nanostructures. Une approche utilisant les constantes optiques du cobalt massif permet de rendre compte de la réponse optique des échantillons. Nous avons montré que la contribution optique des grains de cobalt est la plus forte dans les domaines spectraux de l'ultraviolet et du proche visible. C'est donc dans ce domaine spectral que la sensibilité au matériau est la meilleure. Du fait du faible comportement d'électrons libres de Drude dans ce domaine, les effets de taille sur ces électrons ne peuvent être observés. La question des effets de taille sur les transitions interbandes a été abordée. Notre approche expérimentale semble montrer que les effets de taille sur ces transitions interbandes sont inexistantes ou très faibles. Ce résultat est intéressant puisqu'il donne une information sur les propriétés électroniques du cobalt, elles mêmes utiles pour la compréhension des propriétés magnétiques de telles nanostructures. D'autres expériences de nature différente ainsi qu'une étude théorique des propriétés électroniques des nanostructures de cobalt serait intéressante à ce sujet.

Nous avons également développé différents modèles incluant les effets secondaires liés à l'implantation ionique tels que l'oxydation des particules de cobalt et les défauts de la silice. L'ajout de ces effets dans la modélisation n'a cependant pas conduit à des résultats en aussi bon accord avec la théorie que dans le cas du modèle ne tenant pas compte de ces effets. Il faut donc conclure, que dans le cas d'inclusions nanométriques de cobalt dans la silice, différents effets existent : effets du profil d'implantation, effets de taille, effets des particules oxydées, effets des défauts de la silice. Ces différents effets n'ont cependant pas de répercussion du point de vue de l'optique. C'est donc un modèle simple, où ces effets sont négligés et où le profil de distribution des particules est occulté, qui a été mis en place après avoir constaté l'échec de modèles plus complexes, qui semble être le meilleur.

Chapitre 5

Ellipsométrie généralisée et caractérisation de couches minces anisotropes

Ce chapitre présente un ensemble d'éléments nécessaires à l'interprétation de la réponse ellipsométrique d'échantillons optiquement anisotropes. Ces éléments seront utiles à la caractérisation de couches minces dans lesquelles sont enfouies des particules de cobalt présentant une anisotropie de forme. Cette anisotropie de forme est associée à une anisotropie optique.

Dans la matière, les vecteurs densité de courant \vec{j} , déplacement électrique \vec{D} , champ électrique \vec{E} , excitation magnétique \vec{H} et densité de flux magnétique \vec{B} , sont liés, indépendamment de la nature du milieu, par les relations dites «constitutives» :

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \sigma \vec{E}, \\ \vec{D} &= \varepsilon \vec{E}, \\ \vec{B} &= \mu \vec{H}.\end{aligned}$$

σ , ε , μ représentent respectivement la conductivité électrique, la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique. Ces quantités sont des scalaires dans le cas de milieux isotropes. Lorsqu'une de ces quantités devient tensorielle, on parle de milieu anisotrope. Lorsque le matériau est optiquement anisotrope, le vecteur induction électrique \vec{D} et le vecteur champ électrique \vec{E} ne sont pas colinéaires, la permittivité diélectrique est un tenseur [108] :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}.$$

Chaque composante de \vec{D} est une fonction linéaire des trois composantes de \vec{E} . C'est la différence fondamentale avec les équations des milieux isotropes.

Ainsi, dans un milieu anisotrope les propriétés optiques, et en particulier l'indice de réfraction, diffèrent suivant la direction de propagation [42]. Il en résulte que les éléments non-diagonaux de la matrice de Jones de l'échantillon sont non nuls. Les échantillons ne peuvent alors plus être caractérisés par les techniques conventionnelles d'ellipsométrie. Il faut alors faire appel à l'ellipsométrie généralisée qui mesure les angles ellipsométriques généralisés associés à la matrice de Jones non diagonale de l'échantillon. De plus les techniques de calcul de la réponse de tels échantillons doivent également évoluer pour tenir compte de ce caractère anisotrope. Dans ce chapitre, nous décrivons la technique de l'ellipsométrie généralisée en présentant le principe ainsi que les principaux développements récents. Nous abordons ensuite la question de l'exploitation des données ellipsométriques généralisées via la modélisation d'échantillons optiquement anisotropes. Les techniques et calculs associés aux matériaux optiquement anisotropes sont bien plus complexes que dans le cas isotrope. Il faut en effet introduire le formalisme de Berreman permettant de calculer la réponse optique d'un empilement quelconque de couches anisotropes.

5.1 Ellipsométrie généralisée

La technique de l'ellipsométrie est la mesure du rapport des coefficients de réflexion de Fresnel associés aux ondes polarisées parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence. Les grandeurs mesurées sont analysées au moyen d'un modèle permettant de déterminer par exemple les constantes optiques d'un constituant, la structure lamellaire ou la composition d'un échantillon. L'exploitation des données expérimentales à partir d'un modèle optique de l'échantillon est cependant un problème délicat. Elle est particulièrement difficile à mettre en œuvre lorsque le système étudié est anisotrope. En conséquence, beaucoup d'études ellipsométriques ont été restreintes aux systèmes ayant une matrice de Jones de réflexion diagonale. Il s'agit des systèmes isotropes ou des systèmes anisotropes uniaxes ayant l'axe optique dans le plan d'incidence. La caractérisation d'échantillons anisotropes nécessite des techniques d'analyse plus élaborées que dans le cas d'échantillons isotropes, le nombre de paramètres à évaluer étant plus important. L'ellipsométrie généralisée mesure les angles ellipsométriques généralisés associés à l'ensemble des éléments de la matrice de Jones de l'échantillon anisotrope. Ces angles sont au nombre de 6 contre 2 dans le cas isotrope. Cette technique qui a fait l'objet de nombreux développements et innovations ces dernières années est présentée, ainsi que l'état de l'art exposant les différentes approches et techniques existantes. Nous décrirons également les méthodes d'exploitation

des données ellipsométriques généralisées.

5.1.1 Principe de l'ellipsométrie généralisée

L'ellipsométrie généralisée est l'extension de l'ellipsométrie conventionnelle aux systèmes anisotropes. Elle comprend non seulement un aspect expérimental et instrumental mais aussi un aspect théorique relatif aux matériaux anisotropes sous la forme la plus générale d'empilements de couche minces. Un formalisme matriciel 4×4 [109] permettant de décrire le champ électromagnétique à l'intérieur de l'échantillon a en effet été spécifiquement développé. Il permet en particulier de décrire la modification de l'état de polarisation après réflexion sur un système anisotrope quelconque constitué de strates empilées. Le terme d'«ellipsométrie généralisée» a été initialement adopté par Azzam et Bashara [110] pour définir une application originale de l'ellipsométrie à la mesure de tous les éléments de la matrice de Jones normalisée d'une structure anisotrope comportant des éléments non diagonaux. Deux voies expérimentales se distinguent actuellement : l'une basée sur le formalisme de Jones, l'autre basée sur le formalisme de Stokes-Müller. Notre étude est basée sur le formalisme de Jones en s'appuyant sur des travaux déjà menés au laboratoire [66,67] sur l'extension de l'ellipsomètre PRPSE.

On suppose un échantillon non dépolarisant. Le formalisme de Jones est donc suffisant pour introduire le principe de l'ellipsométrie généralisée. Dans le cas d'un échantillon anisotrope, la matrice de Jones a pour expression :

$$\begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix}. \quad (5.1)$$

Elle lie le champ électrique incident défini par ses composantes parallèle E_p^i et perpendiculaire E_s^i au plan d'incidence aux composantes du champ électrique réfléchi, E_p^r et E_s^r par :

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix}. \quad (5.2)$$

La matrice de Jones dépend de la structure du système optique et des orientations des axes optiques par rapport aux directions des ondes incidentes. Contrairement à l'ellipsométrie classique où seules les coefficients r_{pp} et r_{ss} sont à considérer, l'ellipsométrie généralisée tient compte des quatre éléments de la matrice de Jones. Les éléments non diagonaux r_{ps} et r_{sp} peuvent être complètement différents et ils correspondent au couplage entre les états p et s . Dans ce mémoire nous nous intéressons uniquement à la réflexion de la lumière. Les considérations émises pour la réflexion sont aussi valables pour la transmission en remplaçant les éléments de la matrice de réflexion par leur équivalent en transmission.

L'ellipsométrie généralisée consiste à définir et à déterminer les trois coefficients de la matrice de Jones normalisée ρ_{pp} , ρ_{ps} et ρ_{sp} qui peuvent également s'écrire en fonction de six angles appelés angles ellipsométriques généralisés :

$$\rho_{pp} = \frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{pp} e^{i\Delta_{pp}}, \quad (5.3)$$

$$\rho_{ps} = \frac{r_{ps}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{ps} e^{i\Delta_{ps}}, \quad (5.4)$$

$$\rho_{sp} = \frac{r_{sp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{sp} e^{i\Delta_{sp}}. \quad (5.5)$$

Les éléments de la matrice de Jones normalisée dépendent de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence et de l'orientation de l'échantillon. Ce dernier paramètre est critique puisque dans certaines positions particulières de l'axe optique d'un échantillon uniaxe (par exemple axe optique perpendiculaire à la surface ou axe optique parallèle à la surface et au plan d'incidence ou encore axe optique parallèle à la surface et perpendiculaire au plan d'incidence), les éléments non diagonaux s'annulent et l'échantillon a un comportement similaire à celui d'un échantillon isotrope.

5.1.2 Ellipsométrie généralisée, développements et applications récentes

Il existe de nombreuses variantes instrumentales d'ellipsométrie généralisée utilisant l'un ou l'autre des formalismes de Jones ou de Müller. Différents travaux ont été publiés sur l'extension de techniques classiques d'ellipsométrie conventionnelles à l'ellipsométrie généralisée ou sur le développement de nouvelles configurations instrumentales. Azzam et Bashara [110] ont proposé, au début des années 70, pour la première fois une extension de l'ellipsométrie à annulation à l'ellipsométrie généralisée. Au milieu des années 70, Hauge [54] a utilisé un ellipsomètre à compensateur tournant pour mesurer des surfaces anisotropes uniaxes. C'est cependant depuis le milieu des années 90 que la technique de l'ellipsométrie généralisée a fait l'objet de développements importants. Schubert et différents autres auteurs ont utilisé des dispositifs conventionnels de type analyseur tournant pour la caractérisation de différentes sortes de matériaux anisotropes tels que par exemple dioxyde de titane uniaxe [111], films minces de nitrure de bore [112], systèmes à cristaux liquides [113], films monocristallins de CdAl_2Se_4 [114], ou l'étude de la biréfringence dans $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{InP}_2$ [115]. Un ellipsomètre infra-rouge à transformée de Fourier de type analyseur tournant [116–119] ou de type polariseur tournant et compensateur tournant [120, 121] a également été utilisé. Laskarakis a utilisé un ellipsomètre conventionnel à un modulateur photoélastique pour mesurer 12 éléments de la matrice de Müller [122] en effectuant plusieurs mesures pour différentes positions des éléments fixes. Lecourt a utilisé un ellipsomètre conventionnel à polariseur tournant pour caractériser

tériser des films Langmuir-Blodgett anisotropes [123]. Au sein de notre laboratoire un ellipsomètre conventionnel de type polariseur tournant à trois éléments a été utilisé pour déterminer les propriétés optiques de l'iodure mercurique [66, 67]. Jellison a développé un ellipsomètre à matrice de Müller à double modulateur [43, 124] et a appliqué cette technique à l'étude de différents matériaux anisotropes tels que dioxyde de titane, niobate de lithium ou oxyde de zinc [125–131]. Kaplan a utilisé un ellipsomètre à modulation de phase utilisant un modulateur photoélastique ainsi qu'un polarimètre à division d'amplitude pour la caractérisation de suspensions de particules [132–134]. Collins et son équipe ont développé un ellipsomètre à compensateur tournant permettant de mesurer le vecteur de Stokes de la lumière réfléchi sur un échantillon lorsque la lumière incidente est polarisée linéairement [135]. Cet instrument a été appliqué à l'étude de divers types de films minces [136–139]. Cette équipe a également développé un ellipsomètre à matrices de Müller à double compensateur tournant [45, 140, 141] avec diverses applications par exemple sur des matériaux semi-conducteurs [142, 143] ou des films structurés anisotropes transparents [144]. D'autres informations sur ces instruments et leurs applications sont données dans les références [145, 146].

Le formalisme de Jones et celui de Stokes-Müller constituent deux approches possédant chacune ses spécificités si bien qu'il est difficile de les comparer directement. L'approche du formalisme de Jones reste néanmoins plus facile à mettre en œuvre puisqu'elle est généralement basée sur des configurations d'instrument déjà existantes. L'approche basée sur le formalisme de Stokes-Müller s'appuie sur des instruments plus complexes. La mesure de matrices de Müller nécessite en effet la présence d'un élément compensateur [43, 145, 146], qui constitue également un élément supplémentaire à calibrer. Les instruments basés sur l'approche de Jones tels que ceux de type polariseur ou analyseur tournant sont néanmoins souvent limités par une mesure qui ne donne pas accès directement à l'ensemble des paramètres de Jones de l'échantillon. Les ellipsomètres à matrice de Müller, notamment les instruments à double modulation, ont l'avantage de fournir l'ensemble des coefficients de la matrice de l'échantillon en une seule mesure, ce qui n'est pas le cas des instruments conventionnels à simple modulation pour lesquels plusieurs mesures sont nécessaires dans différentes configurations de l'instrument pour déterminer les angles ellipsométriques généralisés. Les instruments permettant de déterminer directement la matrice de Müller de l'échantillon fournissent plus d'informations. La matrice de Müller donne notamment accès à la dépolarisation, bien que cette dépolarisation reste difficile à exploiter. Elle fournit également plus de coefficients numériques que la matrice de Jones mais tous ces coefficients ne sont pas indépendants et contiennent de nombreuses redondances [44, 45, 142, 143]. Le principal inconvénient de la matrice de Müller est qu'elle reste assez lourde à exploiter en terme de modélisation de l'échantillon. En effet le calcul et la modélisation utilisent et donnent comme résultats directs des matrices de Jones [44].

5.1.3 Exploitation des données expérimentales, cas général

Une fois les paramètres ellipsométriques généralisés acquis, on peut modéliser l'échantillon. Les seuls cas inversibles analytiquement sont des cas particuliers de la réflexion sur un substrat. En dehors de ces cas simples, la démarche généralement adoptée est, comme dans le cas d'échantillons isotropes, de construire un modèle de notre échantillon en le représentant de manière générale par un empilement de couches compris entre deux milieux semi-infinis. L'exploitation des mesures ellipsométriques consiste alors à remonter aux caractéristiques de l'échantillon en ajustant les paramètres du modèle théorique jusqu'à minimiser, voir annuler l'écart entre les points de mesure et les points simulés. Afin de fiabiliser la modélisation de l'échantillon, il est judicieux de collecter un maximum d'informations sur cet échantillon. Les paramètres que l'on peut alors utiliser sont les angles d'incidence de l'onde et l'orientation de l'échantillon.

L'angle d'incidence ϕ a une influence directe sur les paramètres de Jones de l'échantillon. Une accumulation de mesures en fonction de l'angle d'incidence nécessite le recours à un modèle de l'échantillon prenant en compte l'angle d'incidence. Cette technique peut donner de bons résultats dans le cas d'une géométrie simple telle que la réflexion sur un substrat sans effets d'interférence mais elle paraît plus difficile à exploiter dans le cas de couches minces. En outre, Aspnes [147] et De Smet [148] ont montré que cette étude ne permet pas d'accéder aux constantes optiques d'un matériau uniaxe ayant son axe optique perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

L'orientation de l'échantillon dans le cas d'un matériau anisotrope est fondamentale. Généralement, dans le cas d'un milieu uniaxe, l'orientation est repérée par les angles d'Euler. L'angle φ est défini comme étant l'angle entre le plan d'incidence et la projection de l'axe optique sur la surface de l'échantillon. Cet angle décrit en fait la rotation de l'échantillon autour de l'axe normal à sa surface, que l'on fait donc varier en tournant l'échantillon autour de cet axe. La matrice de Jones d'un échantillon est définie pour une orientation de l'échantillon. Il est particulièrement intéressant d'observer l'évolution de la matrice de Jones normalisée en fonction de l'angle φ si on connaît un modèle de l'échantillon prenant en compte l'orientation.

Pour chaque valeur de ces angles d'incidence ϕ et azimutal φ on obtient une série d'angles ellipsométriques généralisés. L'observation de l'évolution de ces données avec les angles d'incidence et d'orientation peuvent aider au choix d'un modèle dont on pourra ajuster certains paramètres. L'écart entre les données modélisées et les données expéri-

mentales est évalué par une fonction test :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left(\left[\frac{\tan \Psi_{pp,i,j}^e - \tan \Psi_{pp,i,j}^c(\varphi_i, \phi_i)}{\delta \tan \Psi_{pp,i,j}^e} \right]^2 + \left[\frac{\cos \Delta_{pp,i,j}^e - \cos \Delta_{pp,i,j}^c(\varphi_i, \phi_i)}{\delta \cos \Delta_{pp,i,j}^e} \right]^2 \right. \\ \left. + \left[\frac{\tan \Psi_{ps,i,j}^e - \tan \Psi_{ps,i,j}^c(\varphi_i, \phi_i)}{\delta \tan \Psi_{ps,i,j}^e} \right]^2 + \left[\frac{\cos \Delta_{ps,i,j}^e - \cos \Delta_{ps,i,j}^c(\varphi_i, \phi_i)}{\delta \cos \Delta_{ps,i,j}^e} \right]^2 \right. \\ \left. + \left[\frac{\tan \Psi_{sp,i,j}^e - \tan \Psi_{sp,i,j}^c(\varphi_i, \phi_i)}{\delta \tan \Psi_{sp,i,j}^e} \right]^2 + \left[\frac{\cos \Delta_{sp,i,j}^e - \cos \Delta_{sp,i,j}^c(\varphi_i, \phi_i)}{\delta \cos \Delta_{sp,i,j}^e} \right]^2 \right), \quad (5.6)$$

où M représente le nombre de couples $\{\varphi_i, \phi_i\}$ des angles d'orientation et d'incidence pour lesquels on connaît les paramètres ellipsométriques généralisés et N représente le nombre de points spectraux. Nous faisons porter la minimalisation sur les tangentes et cosinus des angles ellipsométriques car ce sont, dans le cas particulier de notre montage, ces grandeurs que nous évaluons expérimentalement mais il est également possible de la faire porter directement sur les angles ellipsométriques généralisés. La principale difficulté dans ce processus réside dans le choix du modèle, de sa structure lamellaire et du caractère isotrope ou anisotrope des différentes couches. L'accès à un ensemble de paramètres ellipsométriques généralisés expérimentaux en fonction de l'angle d'orientation φ peuvent guider ce choix. Schubert conseille ainsi le passage par une étape préliminaire de simulation des matrices de Jones en fonction des angles d'incidence et d'orientation de l'échantillon afin de choisir une structure géométrique de modèle [111, 149, 150].

Notons que, dans le traitement de ce cas général, nous n'avons parlé que d'angles ou de paramètres ellipsométriques généralisés. Les raisonnements exposés ici s'appliquent également au formalisme de Stokes-Müller. La modélisation nécessite néanmoins de repasser par les paramètres de Jones. Il existe donc une ambiguïté dans le choix de la comparaison des données calculées aux données expérimentales. Il est possible, à partir de la matrice de Jones calculée, de déterminer les éléments de la matrice de Müller afin de la comparer à la matrice de Müller expérimentale. Il est également possible, à partir de la matrice de Müller expérimentale, d'extraire des paramètres ellipsométriques généralisés que l'on peut comparer à ceux directement générés par le calcul.

5.1.4 Exploitation des données expérimentales, cas des instruments à simple modulation

Le cas général présenté ci-dessus suppose qu'on connaisse expérimentalement la matrice normalisée de Jones ou de Müller de l'échantillon, éventuellement pour différentes positions de l'échantillon ou différents angles d'incidence. L'ellipsomètre PRPSE se place

dans la catégorie des extensions d'ellipsomètres conventionnels à l'ellipsométrie généralisée. Ces instruments, contrairement aux ellipsomètres à matrice de Müller, ne sont constitués que d'un seul modulateur du flux lumineux. La détermination de la matrice caractéristique de l'échantillon nécessite plusieurs mesures pour différentes configurations de l'instrument. Chaque mesure fournit alors une série de deux ou quatre coefficients de Fourier. Il faut ensuite exploiter l'ensemble des coefficients de Fourier résultant des différentes mesures pour extraire les paramètres physiques de l'échantillon. Il existe deux stratégies d'exploitation de ces coefficients que nous allons discuter ici. La première stratégie consiste à d'abord extraire les paramètres ellipsométriques généralisés pour ensuite modéliser l'échantillon comme décrit dans le cas général précédent. La deuxième stratégie consiste à modéliser directement l'échantillon à partir des coefficients de Fourier sans passer par les angles ellipsométriques généralisés.

La première approche, qui constitue la démarche la plus généralement adoptée pour l'exploitation des données expérimentales, consiste à extraire les angles ellipsométriques généralisés à partir de la mesure des coefficients de Fourier du montage. Bien que l'on cherche à déterminer 6 paramètres, il est préconisé de collecter un nombre plus important de spectres expérimentaux pour différentes positions des éléments optiques du montage afin de réduire les effets des erreurs de mesure [111]. En effet les composantes anisotropes étant d'amplitude bien plus faibles que les composantes isotropes, elles peuvent être fortement parasitées par les bruits de mesure des composantes isotropes. Pour déterminer les paramètres ellipsométriques généralisés associés à une position de l'échantillon, les paramètres associés aux conditions de mesure que l'on peut faire varier sont les azimuts des différents éléments polarisant fixes du montage. La technique généralement utilisée pour extraire les paramètres ellipsométriques généralisés est de minimiser pour chacune des longueurs d'onde du spectre étudié une fonction de test :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left[\frac{\alpha_{i,j}^e - \alpha_{i,j}^c(\Psi_{pp}, \Delta_{pp}, \Psi_{ps}, \Delta_{ps}, \Psi_{sp}, \Delta_{sp})}{\delta\alpha_{i,j}^e} \right]^2. \quad (5.7)$$

M représente le nombre de coefficients de Fourier du montage (généralement 2 ou 4) et N représente le nombre de spectres acquis, correspondant à autant de configurations de l'instrument. Les coefficients α_i^e sont les coefficients expérimentaux tandis que les coefficients α_i^c sont les coefficients calculés. $\delta\alpha_i^e$ est l'erreur expérimentale sur les coefficients de Fourier. Ce processus d'inversion est à répéter autant de fois qu'on souhaite de positions d'orientation de l'échantillon ou d'incidence. On est ensuite ramené au cas général de modélisation de l'échantillon à partir de différents spectres des paramètres ellipsométriques généralisés pour différentes valeurs des angles d'orientation et d'incidence.

La deuxième approche consiste à exploiter directement les coefficients de Fourier sans passer par les angles ellipsométriques généralisés. Dans ce cas, on compare directement les coefficients de Fourier mesurés aux coefficients de Fourier théoriques obtenus à partir d'un modèle dont on pourra ajuster certains paramètres. Il est possible d'utiliser et de modéliser directement les coefficients de Fourier en fonction de l'angle d'incidence ϕ , l'angle azimutal φ et également des azimuts des éléments polarisant fixes du montage. Cette approche a l'avantage d'économiser l'étape d'inversion numérique de détermination des paramètres ellipsométriques généralisés. Son principal inconvénient est que les coefficients de Fourier utilisés pour la modélisation caractérisent l'échantillon de manière très indirecte. Cette approche nécessite donc une idée déjà assez aboutie sur le modèle à utiliser, c'est-à-dire sur la structure lamellaire, sur la composition ainsi que sur le caractère anisotrope uniaxe ou biaxe. Elle fonctionnera bien lors d'études d'échantillons à géométrie simple tels les substrats qui ne présentent qu'une interface à modéliser. Cette méthode a été précédemment utilisée au laboratoire pour l'étude de substrats d'iodure mercurique. Dans le cas expérimental de l'iodure mercurique, l'axe optique est parallèle à la surface. Les propriétés du matériau ont ainsi pu être déterminées par l'analyse des spectres des 4 coefficients de Fourier en fonction de l'angle d'orientation φ [65].

En résumé, dans le cas le plus général d'un échantillon à plusieurs interfaces, il est plus commode de modéliser l'échantillon à partir des paramètres ellipsométriques généralisés plutôt que des coefficients de Fourier. Les paramètres de Jones caractérisent en effet physiquement l'échantillon directement et permettent de nous orienter sur le choix du modèle, surtout dans le cas de structures complexes tels que les films minces ou les empilements de couches nécessitant un gros travail de calcul à partir du formalisme de Berreman. Dans le cas d'un échantillon à géométrie simple tel qu'un substrat, on pourra comparer directement les coefficients de Fourier expérimentaux à des coefficients de Fourier calculés. L'organigramme de la figure 5.1 représente de manière schématique ce que nous avons exposé dans ce paragraphe. Il représente de manière générale une stratégie d'exploitation des mesures ellipsométriques généralisées effectuées à partir des instruments à simple modulation. Il n'existe évidemment pas de stratégie idéale; ce schéma s'appuie sur différents constats et observations effectués au laboratoire ainsi que sur différents travaux de la littérature en ellipsométrie généralisée.

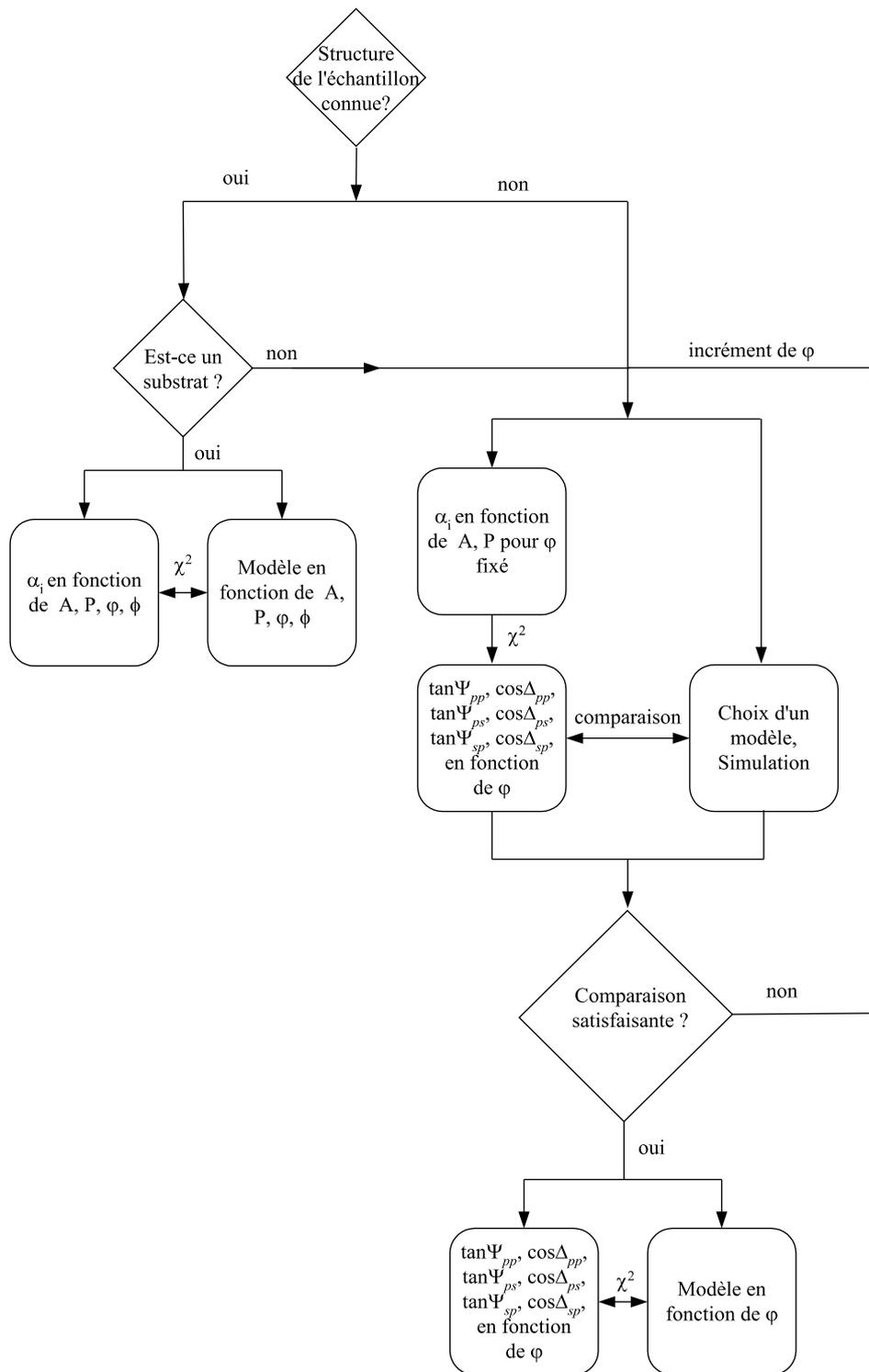


FIG. 5.1: Organigramme de la stratégie d'exploitation des mesures des coefficients de Fourier dans le cas d'un montage à simple modulation. Cet organigramme est donné pour le cas particulier du PRPSE : A et P sont les azimuts de l'analyseur et du polariseur fixe, les α_i sont les coefficients de Fourier.

5.2 Théorie des milieux anisotropes stratifiés

Les angles ellipsométriques généralisés expérimentaux doivent être comparés à des grandeurs théoriques. Ceci nécessite de calculer la matrice de Jones de l'échantillon anisotrope. L'anisotropie des échantillons dont il faut calculer la réponse peut être de différentes natures.

Le cas le plus simple est celui d'un matériau non-absorbant ne présentant pas d'activité optique. La théorie optique de ces milieux est résumée dans l'annexe B. Un tel milieu est, en raison de la conservation de l'énergie, caractérisé par un tenseur diélectrique symétrique réel. Le tenseur diélectrique du matériau peut alors, moyennant un changement d'axes, se ramener à un tenseur diagonal réel [42, 90]. Ce type d'anisotropie est connu sous le nom d'anisotropie linéaire. Pour une direction de propagation donnée dans un tel milieu, il existe deux ondes orthogonales du vecteur déplacement électrique \vec{D} qui se propagent avec des vitesses différentes, c'est-à-dire avec des indices de réfraction différents. Ces deux ondes sont les seules ondes qui se propagent sans déformation. Ces états propres du vecteur déplacement électrique sont linéaires et orthogonaux entre eux.

Dans le cas d'un matériau transparent gyrotrope ou optiquement actif, le tenseur diélectrique propre du matériau n'est plus symétrique mais il est hermitien [42, 90]. On parle alors d'anisotropie circulaire. Les états propres sont deux ellipses dont les axes sont orthogonaux. Ils deviennent des états circulaires droits et gauches si le milieu est circulaire pur sans anisotropie linéaire [42].

Dans le cas de milieu absorbant, il existe également une différence dans l'absorption des états de polarisation propre. Ces effets sont connus sous le nom de dichroïsme. Le cas d'un milieu dichroïque peut être traité selon la théorie des perturbation dans le cas de faibles absorptions [42]. Une généralisation de la théorie des milieux anisotropes transparents au cas d'un matériau avec un tenseur diélectrique réel mais un tenseur conductivité non nul a été proposée par Born et Wolf [10]. Les états propres sont alors des états elliptiques.

Notre étude a pour objet la caractérisation de couches de silice dans laquelle sont enfouies des particules de cobalt de forme ellipsoïdale, qui donnent naissance à des effets d'anisotropie optique. C'est donc un cas très général puisque constitué de matériau complexe absorbant et inhomogène en fonction de la profondeur, que nous modéliserons par un empilement de couches isotropes et anisotropes. Le formalisme de Berreman ainsi que les solutions proposées par Schubert permettent de calculer la réponse d'un tel empilement.

Nous abordons donc dans ce chapitre les règles de calcul algébrique relatives aux

empilements de couches anisotropes de manière analogue à celles qui ont été établies dans le cadre du formalisme d'Abélès pour le calcul de la réponse optique d'un empilement de couches isotropes. Ceci nous sera utile pour le calcul de la réponse optique de nos échantillons anisotropes et la comparaison avec les données expérimentales. Pour cela nous introduisons le formalisme de Berreman permettant de traiter sous forme matricielle les problèmes d'électromagnétisme dans les milieux anisotropes. Nous utilisons les notations proposées par Schubert [151] à ceci près que les conventions sur les champs électriques et magnétiques et équations de Maxwell associées sont celles du système international comme utilisées par Azzam et Bashara [46]. Nous allons dans cette partie voir comment définir les milieux stratifiés anisotropes et définir les règles de calcul associés. Celles-ci passent par la représentation matricielle des caractéristiques de chacune de ces couches. Nous verrons ensuite comment calculer la réponse de ces couches puis nous aborderons le cas des interfaces d'entrée et de sortie qui font le lien entre la réponse électromagnétique calculée et la réponse électromagnétique accessible expérimentalement. Enfin le cas particulier d'une couche isotrope pouvant être insérée dans un empilement de couches quelconque sera brièvement traité.

5.2.1 Milieux stratifiés

Considérons un empilement de N couches isotropes ou anisotropes infiniment étendues dans le plan (x, y) contenues entre un milieu ambiant isotrope ($z \leq 0$) d'indice de réfraction n_a et un substrat isotrope support de l'onde transmise ($z \geq z_N$) d'indice de réfraction n_t (figure 5.2).

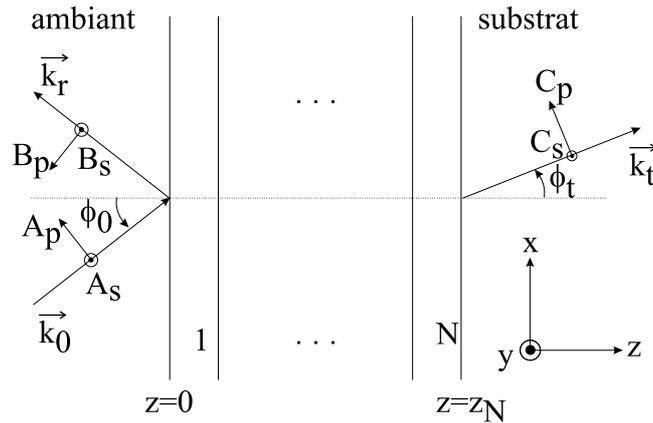


FIG. 5.2: Structure stratifiée et définition des paramètres des différentes ondes.

Une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ_0 , de vecteur d'onde \vec{k}_0 incidente, faisant un angle ϕ_0 avec la normale, est en partie réfléchiée sur cette structure plane avec le vecteur d'onde \vec{k}_r . Le système de coordonnées cartésiennes est choisi de

telle sorte que le plan (x, z) coïncide avec le plan d'incidence. Notons A_p et A_s les amplitudes complexes des modes p et s de l'onde incidente et B_p et B_s les amplitudes complexes des modes p et s de l'onde réfléchie. L'onde transmise à travers la structure stratifiée anisotrope est caractérisée par le vecteur d'onde \vec{k}_t , l'angle de transmission dans le milieu de sortie ϕ_t et les amplitudes C_p et C_s pour les modes p et s respectivement. Notons que le milieu de sortie est supposé infiniment étendu dans la direction $z > z_N$ de sorte qu'aucune onde se propageant en sens contraire n'est permise. Une manière de définir une matrice de transfert T liant les amplitudes des ondes de part et d'autre de cette structure stratifiée est [151] :

$$\begin{pmatrix} A_s \\ B_s \\ A_p \\ B_p \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} C_s \\ 0 \\ C_p \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} & T_{14} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} & T_{34} \\ T_{41} & T_{42} & T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_s \\ 0 \\ C_p \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Le système considéré étant constitué de N couches empilées, il est commode de décomposer la matrice de transfert globale en termes des matrices de transfert partiel T_{pi} associées à chaque couche i . La matrice de transfert partiel T_{pi} de la couche i d'épaisseur d_i connecte les amplitudes complexes à l'interface $z = z_i$ aux amplitudes complexes à l'interface $z = z_i + d_i$. Puisque les composantes tangentielles des amplitudes sont continues à chaque interface entre deux couches, on peut définir une règle algébrique simple de calcul de la matrice T par [151] :

$$T = L_a^{-1} \prod_{i=1}^N T_{pi}^{-1}(d_i) L_t = L_a^{-1} \prod_{i=1}^N T_{pi}(-d_i) L_t. \quad (5.9)$$

La matrice T_{pi} est la matrice de transfert de la couche i qui lie les amplitudes complexes tangentielles à l'interface $z = z_i$ aux amplitudes complexes à l'interface $z = z_i + d_i$. L_a et L_t sont respectivement la matrice de projection de l'onde incidente vers ses composantes tangentielles à l'interface $z = 0$ et la matrice de projection de l'onde transmise vers ses composantes tangentielles à l'interface $z = z_N$. Ces deux matrices font le lien entre les composantes tangentielles sur lesquelles agissent les matrices de transfert partiel T_{pi} et les ondes p et s incidentes et transmises. Nous verrons comment les calculer dans les paragraphes suivants.

La matrice de Jones de réflexion du milieu stratifié est définie par :

$$\begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix}. \quad (5.10)$$

On en calcule ses éléments à l'aide de ceux de la matrice de transfert par :

$$r_{pp} = \left. \frac{B_p}{A_p} \right|_{A_s=0} = \frac{T_{11}T_{43} - T_{13}T_{41}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}}, \quad (5.11)$$

$$r_{ps} = \left. \frac{B_p}{A_s} \right|_{A_p=0} = \frac{T_{41}T_{33} - T_{43}T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}}, \quad (5.12)$$

$$r_{sp} = \left. \frac{B_s}{A_p} \right|_{A_s=0} = \frac{T_{11}T_{23} - T_{13}T_{21}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}}, \quad (5.13)$$

$$r_{ss} = \left. \frac{B_s}{A_s} \right|_{A_p=0} = \frac{T_{21}T_{33} - T_{23}T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}}. \quad (5.14)$$

Il faut donc déterminer les matrices de transfert partielles des couches qui lient les composantes tangentielles de part et d'autre de cette couche, puis effectuer les bonnes projections des ondes incidentes, réfléchies et transmises vers leurs composantes tangentielles.

5.2.2 Matrice de transfert d'une couche quelconque

Les équations de Maxwell s'expriment sous leur forme la plus générale par [10] :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (5.15)$$

$$\text{div} \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho, \quad (5.16)$$

$$\text{div} \vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (5.17)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (5.18)$$

Les vecteurs \vec{j} , \vec{D} et \vec{H} représentent respectivement les vecteurs densité de courant, induction ou déplacement électrique \vec{D} et excitation magnétique. Indépendamment de la nature du milieu, en l'absence d'effets non-linéaires, les vecteurs \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} , \vec{H} et \vec{j} sont liés par les relations suivantes :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (5.19)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad (5.20)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (5.21)$$

où σ , ε , μ représentent respectivement la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$), la permittivité (ou constante) diélectrique ($F.m^{-1}$) et la perméabilité magnétique ($H.m^{-1}$).

Nous considérons des milieux non chargés ($\rho = 0$) et non magnétiques (μ est un scalaire et vaut μ_0). Nous nous limitons de plus à un matériau non conducteur ($\sigma = 0$),

les effets des électrons de conduction étant inclus dans le tenseur diélectrique par le terme de Drude. Nous supposons de plus une dépendance harmonique en fonction du temps en $e^{i\omega t}$. Afin d'étudier la réflexion et la transmission d'une onde à incidence oblique par une structure planaire anisotrope, Berreman [109] a proposé l'écriture des équations de Maxwell rotationnelles

$$\vec{\text{rot}}\vec{E} = -j\omega\vec{B}, \quad (5.22)$$

$$\vec{\text{rot}}\vec{H} = j\omega\vec{D}, \quad (5.23)$$

sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -\frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} & -\frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\partial}{\partial z} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} = j\omega \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \\ B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}, \quad (5.24)$$

où ω représente la fréquence temporelle de l'onde incidente. Remarquons que nous utilisons, contrairement à la publication originale de Berreman, les notations des équations de Maxwell du système international utilisées par Azzam et Bashara [46].

Nous nous intéressons au cas d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ_0 , d'amplitude A_p et A_s , de vecteur d'onde \vec{k}_0 incidente, faisant un angle ϕ_0 avec la normale, depuis le milieu ambiant ($z < 0$) isotrope d'indice de réfraction n_a vers une structure planaire stratifiée anisotrope ($z > 0$) (figure 5.3).

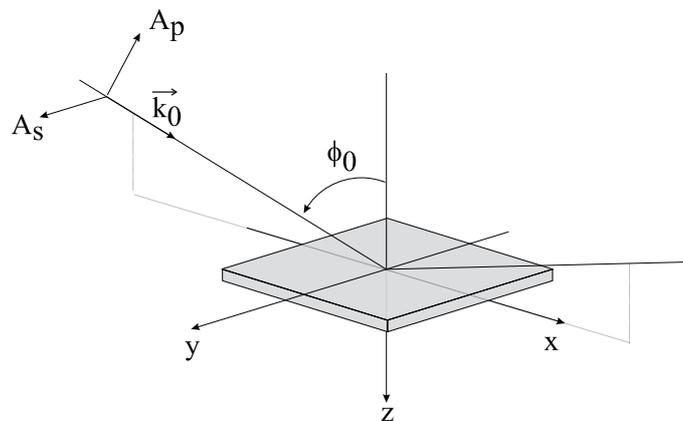


FIG. 5.3: Définition du système de coordonnées utilisé.

Le système de coordonnées cartésiennes est défini de telle manière que l'axe x soit dans

le plan d'incidence. Le plan (x, z) est donc un plan de symétrie. En conséquence, toutes les dépendances en y s'annulent, soit :

$$\frac{\partial}{\partial y} = 0. \quad (5.25)$$

De plus la condition aux limites en $z = 0$ pour les champs tangentiels impose la même dépendance spatiale selon l'axe x pour les ondes de part et d'autre de cette interface, soit

$$\frac{\partial}{\partial x} = -jk_{0x} \quad (5.26)$$

où k_{0x} représente la composante selon l'axe x du vecteur d'onde de l'onde incidente, c'est-à-dire $k_{0x} = \frac{\omega}{c} n_a \sin \phi_0$.

Ces différentes hypothèses permettent par combinaison d'équations la réécriture du système matriciel (5.24) sous la forme simplifiée [109, 151] :

$$\frac{\partial}{\partial z} \psi = -jk \Delta \psi \quad (5.27)$$

avec la notation $\psi = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ \mu_0 c H_x \\ \mu_0 c H_y \end{pmatrix}$, $k = \frac{\omega}{c}$ et $\Delta = \Delta_{ij}$, $i, j = 1..4$.

Dans le cas d'un matériau non magnétique présentant un tenseur diélectrique non nécessairement symétrique $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{ij}$ ($i, j = 1, 2, 3$), la matrice Δ s'écrit [151, 152] :

$$\Delta = \begin{pmatrix} -\eta_x \frac{\epsilon_{31}}{\epsilon_{33}} & -\eta_x \frac{\epsilon_{32}}{\epsilon_{33}} & 0 & 1 - \frac{\eta_x^2}{\epsilon_{33}} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \epsilon_{23} \frac{\epsilon_{31}}{\epsilon_{33}} - \epsilon_{21} & \eta_x^2 - \epsilon_{22} + \epsilon_{23} \frac{\epsilon_{32}}{\epsilon_{33}} & 0 & \eta_x \frac{\epsilon_{23}}{\epsilon_{33}} \\ \epsilon_{11} - \epsilon_{13} \frac{\epsilon_{31}}{\epsilon_{33}} & \epsilon_{12} - \epsilon_{13} \frac{\epsilon_{32}}{\epsilon_{33}} & 0 & -\eta_x \frac{\epsilon_{13}}{\epsilon_{33}} \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

avec $\eta_x = n_a \sin \phi_0$.

5.2.3 Calcul de la matrice de transfert d'une couche quelconque

Dans le cas d'un milieu homogène d'épaisseur d , Δ ne dépend pas de z , la fonction vectorielle ψ vérifie pour z à l'intérieur de ce milieu d'épaisseur d [46, 109] :

$$\psi(z + d) = T_p(d) \psi(z), \quad (5.29)$$

où

$$T_p(d) = e^{-jkd\Delta}. \quad (5.30)$$

$T_p(d)$ est la matrice de transfert partiel relative à la couche d'épaisseur d . Elle lie l'amplitude des champs magnétiques et électriques entre deux interfaces séparées par une distance d en tenant compte des réflexions multiples. Nous verrons par la suite qu'en utilisant les bonnes matrices de projection d'entrée L_a et de sortie L_t elle correspond bien aux matrices de transfert partiel T_{pi} définies dans le paragraphe précédent utiles au calcul de la réponse optique d'un empilement quelconque de couches. La matrice $T_p(d)$ n'est calculable directement sous sa exponentielle que dans certains cas particuliers lorsque les puissances Δ^n sont nulles à partir d'un certain rang n . Wöhler et collaborateurs [153] ont cependant proposé une méthode permettant d'effectuer le calcul de cette exponentielle de matrice analytiquement. En appliquant le théorème de Cayley-Hamilton ce calcul peut se réduire à

$$T_p(d) = e^{-jkd\Delta} = \beta_0 I + \beta_1 \Delta + \beta_2 \Delta^2 + \beta_3 \Delta^3. \quad (5.31)$$

Les coefficients β_i sont obtenus à partir du système :

$$e^{-jkq_i d} = \beta_0 + \beta_1 q_i + \beta_2 q_i^2 + \beta_3 q_i^3, \quad i = 1..4, \quad (5.32)$$

où les coefficients q_i sont les valeurs propres de la matrice Δ obtenus en résolvant :

$$\det [\Delta - qI] = 0. \quad (5.33)$$

Notons que ces valeurs propres q_i sont associées à quatre modes propres [46, 151] dans la couche donnés par :

$$\psi_i(z) = \psi_i(0)e^{-jkq_i z}, \quad i = 1..4. \quad (5.34)$$

Le calcul de la matrice de transfert partielle $T_p(d)$ peut donc se réduire au calcul de la somme finie donnée par la relation (5.31) pourvu qu'on connaisse les valeurs propres de la matrice Δ . Le coeur du problème est donc de déterminer ces valeurs propres de manière analytique. Schubert a donné l'expression de ces valeurs propres dans différents cas assez généraux de matériaux biaxes non magnétiques présentant un tenseur diélectrique complexe non diagonal symétrique [151] ou un tenseur diélectrique complexe non diagonal symétrique continûment tournant en fonction de la profondeur (cristaux liquides) [151] ou encore présentant un tenseur diélectrique complexe non diagonal et non symétrique (propriétés magnéto-optiques) [150].

Nous avons donc ici déterminé la matrice de transfert de la couche au sommet de

l'empilement recevant directement l'onde incidente. Le calcul pour la couche i à l'intérieur de l'empilement est rigoureusement le même. Il reste donc à établir le lien entre les vecteurs ψ et les vecteurs d'amplitude des modes p et s des ondes incidentes, réfléchies et transmises. Ceci est rendu possible grâce aux matrices d'entrée et de sortie qui effectuent un lien biunivoque entre ces deux types de vecteurs.

5.2.4 Matrices d'entrée et de sortie

Soit ψ_a le vecteur ψ relatif à l'interface $z = 0$ entre le milieu ambiant et le milieu stratifié. Il est la superposition d'un vecteur incident ψ_a^{inc} et d'un vecteur réfléchi ψ_a^{ref} :

$$\psi_a = \psi_a^{inc} + \psi_a^{ref} = \begin{pmatrix} E_{xa} \\ E_{ya} \\ \mu_0 c H_{xa} \\ \mu_0 c H_{ya} \end{pmatrix}. \quad (5.35)$$

La matrice d'entrée L_a comme définie par la relation (5.9) doit assurer le lien entre ce vecteur ψ_a et les amplitudes A_p , A_s , B_p et B_s des champs électriques des modes p et s des ondes incidente et réfléchie, soit :

$$\begin{pmatrix} A_s \\ B_s \\ A_p \\ B_p \end{pmatrix} = L_a^{-1} \begin{pmatrix} E_{xa} \\ E_{ya} \\ \mu_0 c H_{xa} \\ \mu_0 c H_{ya} \end{pmatrix} \quad (5.36)$$

Dans le milieu ambiant homogène isotrope non-magnétique, les relations de constitution [107] :

$$\vec{k}_0 \wedge \vec{H} = -\omega \varepsilon_0 n_a^2 \vec{E} \quad (5.37)$$

lient les modes p et s magnétiques H_p et H_s et électriques E_p et E_s par l'indice de réfraction :

$$\mu_0 c H_p = -n_a E_s = -n_a A_s, \quad \mu_0 c H_s = n_a E_p = n_a A_p. \quad (5.38)$$

Par projection des composantes p et s électriques et magnétiques sur le plan d'entrée $z = 0$, on obtient :

$$\psi_a^{inc} = \begin{pmatrix} A_p \cos \phi_0 \\ A_s \\ -n_a A_s \cos \phi_0 \\ n_a A_p \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \psi_a^{ref} = \begin{pmatrix} -B_p \cos \phi_0 \\ B_s \\ n_a B_s \cos \phi_0 \\ n_a B_p \end{pmatrix}. \quad (5.39)$$

On en déduit la matrice L_a :

$$L_a = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos \phi_0 & -\cos \phi_0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ -n_a \cos \phi_0 & n_a \cos \phi_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n_a & n_a \end{pmatrix}, \quad (5.40)$$

puis après calcul son inverse :

$$L_a^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -\frac{1}{n_a \cos \phi_0} & 0 \\ 0 & 1 & \frac{1}{n_a \cos \phi_0} & 0 \\ \frac{1}{\cos \phi_0} & 0 & 0 & \frac{1}{n_a} \\ -\frac{1}{\cos \phi_0} & 0 & 0 & \frac{1}{n_a} \end{pmatrix}. \quad (5.41)$$

De même la matrice de sortie L_t définie par la relation (5.9) doit assurer le lien de projection des amplitudes C_p et C_s des champs électriques des modes p et s de l'onde transmise vers leurs composantes tangentielles. Les composantes tangentielles constituent le vecteur ψ de l'onde transmise dans le milieu de sortie à l'interface entre la structure stratifiée et le milieu de sortie, soit :

$$\psi_t = \begin{pmatrix} E_{xs} \\ E_{ys} \\ \mu_0 c H_{xs} \\ \mu_0 c H_{ys} \end{pmatrix} = L_t \begin{pmatrix} C_s \\ 0 \\ C_p \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.42)$$

Par projection des composantes p et s électriques et magnétiques sur le plan de sortie $z = z_N$, on obtient :

$$\psi_t = \begin{pmatrix} \cos \phi_t \\ C_s \\ -n_t C_s \cos \phi_t \\ n_t C_p \end{pmatrix}, \quad (5.43)$$

d'où

$$L_t = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos \phi_t & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ -n_t \cos \phi_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n_t & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.44)$$

5.2.5 Cas particulier : matrice d'une couche isotrope

Dans le cas d'une couche isotrope d'indice de réfraction n et d'épaisseur d , les valeurs propres de la matrice Δ se réduisent à [151] :

$$q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = q = \sqrt{n^2 - n_a^2 \sin^2 \phi_0}. \quad (5.45)$$

Le calcul direct de l'exponentielle de matrice conduit à :

$$T_p = I. \cos kdq + i \frac{\Delta}{q}. \sin kdq. \quad (5.46)$$

La matrice de transfert d'une couche isotrope s'écrit donc [151] :

$$T_p = \begin{pmatrix} \cos kdq & 0 & 0 & -j \frac{q}{n^2} \sin kdq \\ 0 & \cos kdq & j \frac{1}{q} \sin kdq & 0 \\ 0 & jq \sin kdq & \cos kdq & 0 \\ -j \frac{q}{n^2} \sin kdq & 0 & 0 & \cos kdq \end{pmatrix}. \quad (5.47)$$

5.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté les grands principes de l'ellipsométrie généralisée. L'ellipsométrie généralisée est la mesure des 6 angles ellipsométriques généralisés associés à la matrice de Jones normalisée non diagonale de l'échantillon anisotrope. L'ellipsométrie généralisée permet de caractériser des échantillons anisotropes sous leur forme la plus générale. Deux approches expérimentales sont possibles en ellipsométrie généralisée : celle du formalisme de Jones ou celle du Formalisme de Stokes-Müller. Nous avons choisi pour notre étude celle du formalisme de Jones, puisque c'est celle qui se prête le mieux à l'instrument que nous avons utilisé : l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments (PRPSE) étendu à l'ellipsométrie généralisée. Il existe de nombreux instruments basés sur le formalisme de Jones ou sur le formalisme de Stokes-Müller. Le formalisme de Stokes-Müller inclut l'information de dépolarisation de la lumière introduite par l'échantillon. Lorsque l'échantillon n'est pas dépolarisant, le formalisme de Jones est suffisant. Dans ces deux cas le recours à un modèle pour la comparaison des données expérimentales à celles calculées est nécessaire. Ce modèle peut avoir des paramètres ajustables traités en minimisant l'écart entre données expérimentales et données calculées par une fonction de test.

Nous avons ensuite introduit le formalisme de Berreman permettant de calculer la réponse optique d'un empilement de couches anisotropes. Le formalisme de Berreman permet, d'une manière similaire à celui des matrices d'Abélès dans le cas de milieux isotropes, de calculer la réponse optique d'un empilement de couches anisotropes. Les calculs associés sont naturellement bien plus complexes que dans le cas isotropes. Ceux-ci s'effectuent en différentes étapes. Ils consistent en un calcul d'une exponentielle de la matrice caractéristique de chaque couche de cet empilement, ce calcul pouvant néanmoins

être simplifié par l'utilisation du théorème de Cayley-Hamilton. Il est possible d'inclure dans cet empilement des couches isotropes sans changer de formalisme. Enfin les matrices d'entrée et de sortie doivent être calculées afin de faire le lien avec les ondes incidentes, réfléchies et transmises.

Chapitre 6

Caractérisation de couches minces nanostructurées anisotropes

Dans le chapitre précédent, nous avons introduit le concept d'ellipsométrie généralisée ainsi que le formalisme de Berreman pour le calcul de la réponse optique d'un empilement de couches optiquement anisotropes. Ces éléments sont à la base de l'étude d'un échantillon particulier dans lequel les nanoparticules de cobalt sont de forme ellipsoïdale et inclinées par rapport à la surface de l'échantillon. Cette forme de particules a été obtenue après irradiation de particules sphériques par des ions I à la fluence de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, le faisceau incident faisant un angle de 50° avec la normale à la surface de la couche. Un tel échantillon constitue un milieu anisotrope uniaxe absorbant. L'idée directrice dans cette étude est de généraliser les résultats établis pour les couches où les particules sont sphériques. Ceci implique de généraliser les modèles établis mais également de généraliser l'utilisation de l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments au cas général d'un échantillon possédant une matrice de Jones non diagonale.

Dans cette optique, et face aux développements récents des machines à double modulation (ellipsomètres à matrices de Müller), nous avons émis l'idée de développement d'un instrument à double modulation inédit à partir de notre ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments. L'idée de ce projet est de faire tourner dans un rapport de fréquence judicieusement choisi l'analyseur en même temps que le polariseur tournant. Cette double modulation aboutit théoriquement à l'apparition de sept harmoniques dans le signal analysé, permettant ainsi la caractérisation complète d'un échantillon anisotrope en une seule mesure. Cependant, pendant la phase de développement de ce prototype, la synchronisation et la rotation dans un rapport de fréquences parfaitement stable des deux moteurs est apparu comme une difficulté technique majeure, où la moindre fluctuation a des effets critiques sur le signal analysé et est responsable d'erreurs sur les paramètres mesurés. Ce projet est présenté dans l'annexe D où sont exposés la théorie et les calculs

liés à cet instrument, ainsi que l'implémentation électronique et informatique que nous en avons réalisée.

Nous sommes donc revenus à une utilisation plus classique de l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments. Nous présentons dans ce chapitre la méthode que nous avons retenue quant à l'utilisation de cet ellipsomètre dans le cadre de l'ellipsométrie généralisée. Dans cette situation, il est nécessaire de recalculer la réponse de l'instrument, en particulier les coefficients de Fourier du montage dans le cas d'une matrice de Jones non diagonale. Les paramètres ellipsométriques généralisés de notre échantillon doivent ensuite être extraits à partir de ces coefficients. Nous présentons ensuite un ensemble de simulations de la réponse optique de l'échantillon en mettant en particulier en évidence les propriétés de symétrie de cette réponse qui nous permettent de choisir des configurations de mesure favorables. Enfin les simulations sont affinées en ajustant numériquement les données calculées aux données expérimentales. Cet ajustement nous fournit des informations intéressantes sur l'échantillon telles que le facteur de forme des particules ainsi que la structure de cet échantillon.

6.1 Extension de PRPSE à l'ellipsométrie généralisée

L'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments fournit quatre grandeurs mesurées : les coefficients de Fourier des deux harmoniques du signal détecté. Puisqu'il y a six angles ellipsométriques généralisés à extraire, la procédure conventionnelle d'utilisation de l'instrument ne peut plus convenir dans le cas généralisé. Nous décrivons une méthode permettant, à partir de l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments (PRPSE), de caractériser des échantillons à matrice de Jones non diagonale. Il est nécessaire pour cela, dans un premier temps, de recalculer les coefficients de Fourier du signal analysé afin de comprendre comment les paramètres anisotropes interviennent dans la réponse de l'échantillon. Nous verrons ensuite comment exploiter ces coefficients pour déterminer les paramètres ellipsométriques généralisés de notre échantillon.

6.1.1 Principe de la mesure

Le schéma de l'ellipsomètre PRPSE est rappelé sur la figure 6.1. La source Xe est placée au foyer d'une lentille convergente. Le faisceau lumineux émergent passe par le polariseur fixe puis par le polariseur tournant pour être ensuite réfléchi par l'échantillon ; il passe enfin par l'analyseur fixe et est focalisé vers le détecteur.

Le vecteur de Jones, \vec{E}^r , de la lumière émergente de l'analyseur, réfléchi par l'échantillon à matrice de réflexion non diagonale, s'écrit en fonction du vecteur de Jones incident,

\vec{E}^i , et des matrices de Jones des éléments optiques du montage :

$$\vec{E}^r = \{Pol(A)\} \cdot \{Ech\} \cdot \{Pol(P_t)\} \cdot \{Pol(P)\} \cdot \vec{E}^i, \quad (6.1)$$

avec $\vec{E}^i = \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix}$, $\vec{E}^r = \begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix}$, $\{Pol(\theta)\} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{bmatrix}$ et $\{Ech\} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix}$.

$\{Pol(\theta)\}$ est la matrice de Jones d'un polariseur dont l'axe de transmission fait un angle θ avec le plan d'incidence. A , P et P_t sont les azimuts de transmission de l'analyseur, du polariseur et du polariseur tournant. Le polariseur tourne avec une fréquence angulaire Ω constante telle que $P_t = \Omega t$.

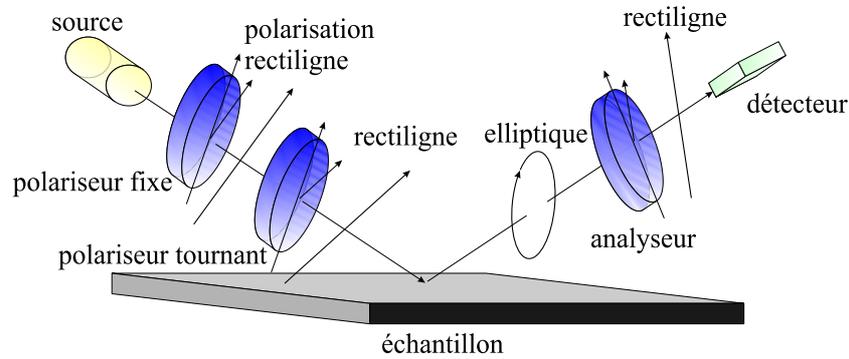


FIG. 6.1: Schéma de l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments.

L'intensité lumineuse en sortie du montage obtenue par le calcul précédent a pour expression :

$$I = I_0 (a_0 + a_{2c} \cos 2P_t + a_{2s} \sin 2P_t + a_{4c} \cos 4P_t + a_{4s} \sin 4P_t). \quad (6.2)$$

$I_0 a_0$ est l'intensité moyenne de la lumière incidente et Ωt est l'azimut du polariseur tournant à l'instant t . La quantité électrique correspondante réellement mesurée en sortie du système de détection est de la forme :

$$I_{mes} = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2P_t + \alpha_{2s} \sin 2P_t + \alpha_{4c} \cos 4P_t + \alpha_{4s} \sin 4P_t, \quad (6.3)$$

avec $\alpha_k = G \cdot a_k$ et $k = 0, 2c, 2s, 4c, 4s$. G représente le gain de la chaîne de mesure. On considère des coefficients indépendants de ce gain et de l'intensité de la source lumineuse, définis par les rapports suivants :

$$\alpha'_{2c} = \frac{\alpha_{2c}}{\alpha_0} = \frac{a_{2c}}{a_0} = \frac{2(\alpha + \cos 2P)}{(2 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P)}, \quad (6.4)$$

$$\alpha'_{2s} = \frac{\alpha_{2s}}{\alpha_0} = \frac{a_{2s}}{a_0} = \frac{2(\beta + \sin 2P)}{(2 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P)}, \quad (6.5)$$

$$\alpha'_{4c} = \frac{\alpha_{4c}}{\alpha_0} = \frac{a_{4c}}{a_0} = \frac{(\alpha \cos 2P - \beta \sin 2P)}{(2 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P)}, \quad (6.6)$$

$$\alpha'_{4s} = \frac{\alpha_{4s}}{\alpha_0} = \frac{a_{4s}}{a_0} = \frac{(\beta \cos 2P + \alpha \sin 2P)}{(2 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P)}. \quad (6.7)$$

En posant les rapports complexes généralisés de la matrice de Jones non-diagonale et les angles ellipsométriques choisis pour la mesure [46] :

$$\rho_{pp} = \frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{pp} e^{i\Delta_{pp}}, \quad (6.8)$$

$$\rho_{ps} = \frac{r_{ps}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{ps} e^{i\Delta_{ps}}, \quad (6.9)$$

$$\rho_{sp} = \frac{r_{sp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{sp} e^{i\Delta_{sp}}, \quad (6.10)$$

les paramètres α et β peuvent être développés en fonction des paramètres ellipsométriques généralisés :

$$\alpha = \frac{|R_1|^2 - |R_2|^2}{|R_1|^2 + |R_2|^2} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\overline{R_1}R_2 + R_1\overline{R_2}}{|R_1|^2 + |R_2|^2}, \quad (6.11)$$

où

$$R_1 = \rho_{pp} + \rho_{sp} \tan A \quad \text{et} \quad R_2 = \rho_{ps} + \tan A. \quad (6.12)$$

Après développement de ces expressions on obtient encore

$$|R_1|^2 = \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 A \tan^2 \Psi_{sp} + 2 \tan A \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}), \quad (6.13)$$

$$|R_2|^2 = \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 A + 2 \tan A \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps}, \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \overline{R_1}R_2 + R_1\overline{R_2} = & 2 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + 2 \tan^2 A \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ & + 2 \tan A (\tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})). \end{aligned} \quad (6.15)$$

6.1.2 Exploitation des données

Nous avons vu dans le chapitre 5, que, dans le cas général d'un échantillon à plusieurs interfaces, il est plus commode de le modéliser à partir des paramètres ellipsométriques généralisés plutôt qu'à partir des coefficients de Fourier. Les paramètres de Jones caractérisent en effet physiquement l'échantillon directement. La connaissance expérimentale des paramètres ellipsométriques généralisés pour différentes orientations de l'échantillon permet de nous orienter sur le choix du modèle, surtout dans le cas de structures complexes telles que les films minces ou les empilements de couches. Les propriétés optiques

anisotropes auxquelles nous allons nous intéresser sont celles d'échantillons obtenus après implantation ionique et irradiation par des ions lourds. Ils ont donc une structure complexe et il est préférable d'obtenir les paramètres ellipsométriques généralisés avant de commencer la procédure de modélisation. Le PRPSE ne permet pas la détermination en une mesure de l'ensemble des paramètres ellipsométriques généralisés. Un protocole d'acquisition et une procédure de traitement des coefficients de Fourier sont nécessaires pour extraire les paramètres ellipsométriques généralisés de l'échantillon. C'est le sujet de ce paragraphe.

L'observation de l'expression des coefficients de Fourier développés des relations (6.4) à (6.7) nous permet de faire différents constats à partir desquels nous mettons en place une méthode de détermination des angles ellipsométriques généralisés. Les coefficients de Fourier s'expriment en fonction de l'angle P du polariseur fixe et de deux paramètres α et β . L'information utile sur l'échantillon est exclusivement contenue dans ces deux paramètres α et β qui portent une signature des éléments non diagonaux de la matrice de réflexion normalisée de l'échantillon. Une mesure à angles P et A donnés permet donc de déterminer un couple utile (α, β) , que l'on peut par exemple déterminer en combinant les deux coefficients de l'harmonique 2 selon :

$$\alpha = -\cos 2P + \frac{\alpha'_{2c}}{2 - (\alpha'_{2c} \cos 2P + \alpha'_{2s} \sin 2P)}, \quad (6.16)$$

$$\beta = -\sin 2P + \frac{\alpha'_{2s}}{2 - (\alpha'_{2c} \cos 2P + \alpha'_{2s} \sin 2P)}, \quad (6.17)$$

ou alors en combinant les 2 coefficients de l'harmonique 4 selon :

$$\alpha = 2 \frac{\alpha'_{4c} \cos 2P + \alpha'_{4s} \sin 2P}{1 + \alpha'_{4c} - 2 \cos 2P (\alpha'_{4c} \cos 2P + \alpha'_{4s} \sin 2P)}, \quad (6.18)$$

$$\beta = 2 \frac{\alpha'_{4s} \cos 2P - \alpha'_{4c} \sin 2P}{1 + \alpha'_{4c} - 2 \cos 2P (\alpha'_{4c} \cos 2P + \alpha'_{4s} \sin 2P)}. \quad (6.19)$$

Les deux paramètres α et β dépendent de l'azimut de l'analyseur A mais les paramètres ellipsométriques généralisés ne dépendent pas de A puisqu'ils sont propres à l'échantillon. Il peut donc être intéressant d'effectuer plusieurs mesures pour différentes valeurs de A afin de déterminer ces paramètres ellipsométriques généralisés. En posant :

$$x_1 = \tan^2 \Psi_{pp}, \quad (6.20)$$

$$x_2 = \tan^2 \Psi_{sp}, \quad (6.21)$$

$$x_3 = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}), \quad (6.22)$$

$$x_4 = \tan^2 \Psi_{ps}, \quad (6.23)$$

$$x_5 = \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps}, \quad (6.24)$$

$$x_6 = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}), \quad (6.25)$$

$$x_7 = \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}), \quad (6.26)$$

$$x_8 = \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp}, \quad (6.27)$$

Les relations (6.11) peuvent, à l'aide des relations (6.13) à (6.15), être réécrites sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\alpha - 1)x_1 + (\alpha - 1) \tan^2 A x_2 + 2(\alpha - 1) \tan A x_3 \\ \quad + (\alpha + 1)x_4 + 2(\alpha + 1) \tan A x_5 + (\alpha + 1) \tan^2 A = 0 \\ \beta x_1 + \beta \tan^2 A x_2 + 2\beta \tan A x_3 + \beta x_4 + \beta \tan^2 A \\ \quad + 2\beta \tan A x_5 - 2x_6 - 2 \tan A x_7 - 2 \tan^2 A x_8 = 0. \end{array} \right. \quad (6.28)$$

La mesure d'un couple (α, β) conduit donc à un système de deux équations linéaires. On peut ainsi remarquer qu'à partir d'un ensemble de quatre couples de paramètres (α, β) , obtenus pour quatre positions distinctes de l'analyseur A , on se trouve en possession d'un système de 8 équations à 8 inconnues ; et l'inversion directe des paramètres x_i devient possible. Une fois ces 8 inconnues déterminées, il est ensuite possible de déterminer les paramètres ellipsométriques généralisés par les relations suivantes :

$$\tan \Psi_{pp} = \sqrt{x_1}, \quad (6.29)$$

$$\tan \Psi_{sp} = \sqrt{x_2}, \quad (6.30)$$

$$\tan \Psi_{ps} = \sqrt{x_4}, \quad (6.31)$$

$$\cos \Delta_{ps} = \frac{x_5}{\sqrt{x_4}}, \quad (6.32)$$

$$\cos \Delta_{sp} = \frac{x_8}{\sqrt{x_2}}, \quad (6.33)$$

$$\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) = \frac{x_3}{\sqrt{x_1 x_2}}, \quad (6.34)$$

$$\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) = \frac{x_6}{\sqrt{x_1 x_4}}, \quad (6.35)$$

$$\cos \Delta_{pp} = \frac{x_7 - x_5 x_8 - \text{sign}(\Delta_{ps} \Delta_{sp}) \sqrt{(x_4 - x_5^2)(x_2 - x_8^2)}}{\sqrt{x_1}}, \quad (6.36)$$

où sign est la fonction signe, valant +1 si la quantité évaluée est positive, et -1 si la quantité évaluée est négative. On obtient le signe du produit $\Delta_{ps} \Delta_{sp}$ en remplaçant dans l'expression du paramètre x_7 , $\cos \Delta_{pp}$ par son expression approchée :

$$\cos \Delta_{pp} = \frac{1}{2} \frac{\cos^2 \Delta_{sp} + \cos^2(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) - \cos^2 \Delta_{ps} - \cos^2(\Delta_{pp} - \Delta_{ps})}{\cos \Delta_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) - \cos \Delta_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps})}. \quad (6.37)$$

Cette dernière expression n'est qu'une valeur approchée du paramètre $\cos \Delta_{pp}$ car elle implique une division par d'autres cosinus qui sont connus avec des incertitudes.

Le problème se pose alors de choisir les 4 angles de mesure A . Ce choix est simplifié en remarquant que, pour la position $A = 90^\circ$, les paramètres α et β s'expriment plus simplement :

$$\alpha = \frac{x_2 - 1}{x_2 + 1} \quad \text{et} \quad \beta = 2 \frac{x_8}{x_2 + 1}. \quad (6.38)$$

De même pour la positions $A = 0^\circ$, les paramètres α et β s'expriment plus simplement :

$$\alpha = \frac{x_1 - x_4}{x_1 + x_4} \quad \text{et} \quad \beta = 2 \frac{x_6}{x_1 + x_4}. \quad (6.39)$$

Ainsi en utilisant ces deux positions de l'analyseur, on détermine directement les paramètres $x_2, x_8, x'_4 = \frac{x_4}{x_1}$ et $x'_6 = \frac{x_6}{x_1}$. Ces paramètres peuvent être injectés dans le système (6.28) qui se réduit alors à un système à 4 inconnues : x_1, x_3, x_5, x_7 , pour lequel 2 mesures supplémentaires sont suffisantes. Les angles de l'analyseur que nous avons choisis pour ces deux mesures sont $A = 45^\circ$ et $A = -45^\circ$.

Se pose ensuite le problème du choix des angles de mesure P . Même si la variation de l'azimut du polariseur fixe P semble présenter peu d'intérêt puisqu'elle n'apporte pas de variation de l'information sur l'échantillon, son choix doit correspondre à une configuration de mesure favorable pour les paramètres qu'on cherche à extraire. Lorsque l'analyseur est placé à 90° , on ne mesure que les grandeurs relatives à la composante réfléchiée s . Cette composante réfléchiée s résulte de la superposition de la réflexion propre de l'onde incidente s et de la conversion du mode incident p vers le mode réfléchi s . Cette conversion de mode, résultant du caractère anisotrope de l'échantillon, est d'amplitude beaucoup plus faible que la composante isotrope. Pour favoriser cette conversion, il vaut mieux se placer dans la configuration où le maximum d'intensité incidente est dans le mode p , ce qui est réalisé lorsque le polariseur fixe est dans le plan d'incidence. Dans cette position du polariseur fixe, c'est effectivement la polarisation p incidente sur l'échantillon qui possède le plus d'énergie en moyenne sur un tour du polariseur tournant. Pour la mesure à l'angle $A = 90^\circ$, un choix judicieux de l'angle du polariseur est donc $P = 0^\circ$. De même lorsque l'analyseur est en $A = 0^\circ$, une position favorable du polariseur fixe est $P = 90^\circ$. Pour les positions $A = 45^\circ$ et $A = -45^\circ$, on attribue le même poids à chacune des composantes réfléchies p et s . Dans ce cas, on choisira de se placer dans une position où les deux composantes reçoivent la même intensité lumineuse incidente, c'est-à-dire en $P = 45^\circ$.

Les résultats obtenus par cette méthode à 4 mesures sont montrés sur la figure 6.2 pour l'échantillon constitué de nanoparticules de cobalt de forme ellipsoïdale (nous étudions

cet échantillon plus en détail dans le paragraphe suivant). Cette figure montre les huit paramètres x_i pour des longueurs d'onde de 350 à 850 nm.

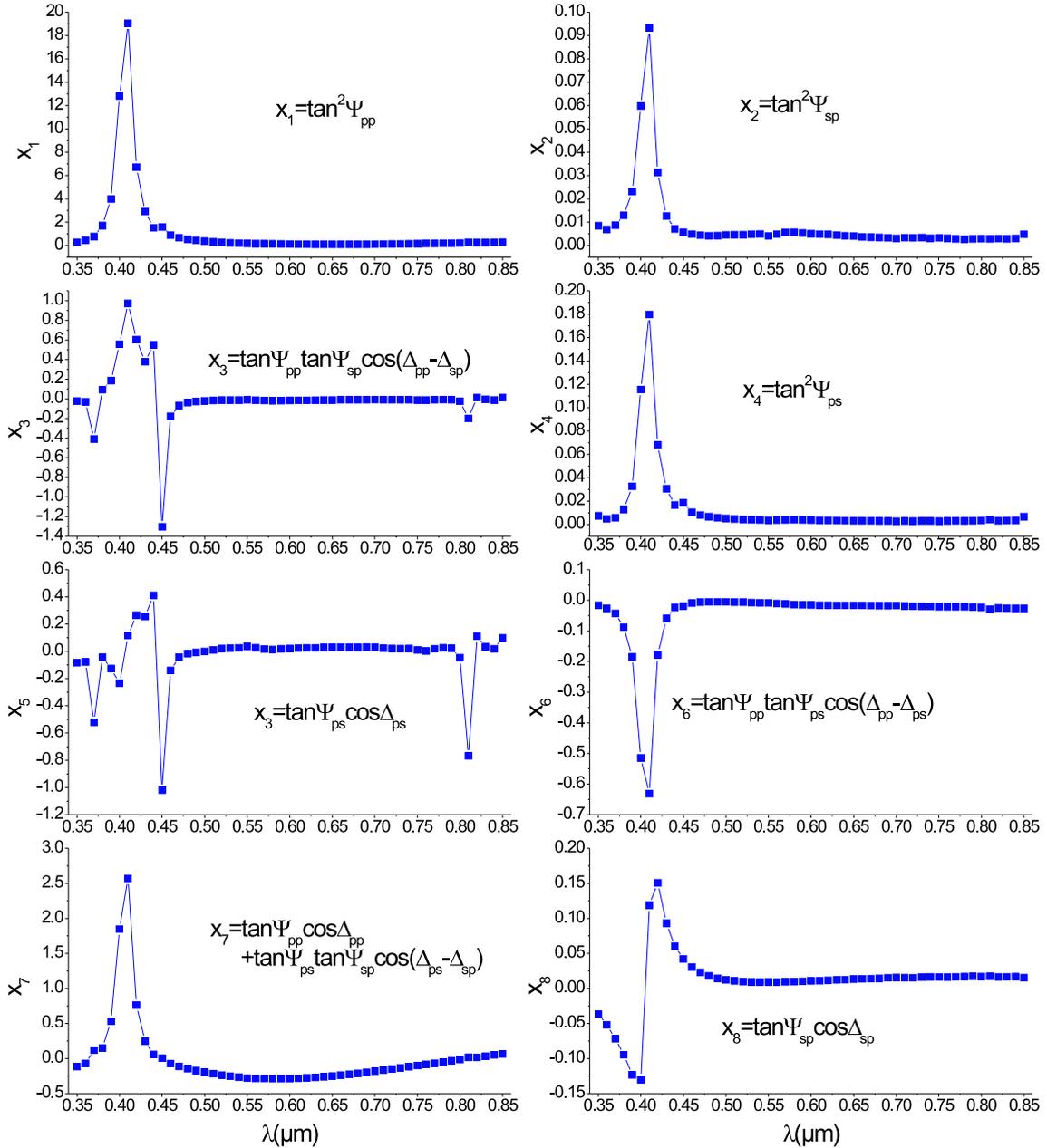


FIG. 6.2: Paramètres x_i expérimentaux de la couche de silice avec nanoparticules ellipsoïdales de cobalt en fonction de la longueur d'onde obtenus à partir de 4 mesures effectuées aux angles $(P, A) = \{(0^\circ, 90^\circ), (90^\circ, 0^\circ), (45^\circ, 45^\circ), (45^\circ, -45^\circ)\}$.

On constate que l'allure des coefficients est assez régulière, sauf pour les coefficients x_3 et x_5 sur les longueurs d'onde de 350 à 480 nm et de 780 à 850 nm. Ces deux coefficients sont déterminés par la combinaison des mesures effectuées à $A = 45^\circ$ et $A = -45^\circ$. L'inversion matricielle du système (6.28) pour ces deux mesures combinées est rendue difficile par des divisions par des nombres proches de zéro, qui peuvent amplifier de manière

hyperbolique les bruits. De manière générale, les coefficients x_i sont difficilement interprétables directement et il est préférable de les convertir en paramètres ellipsométriques généralisés. Les résultats obtenus à partir des valeurs x_i précédentes sur les paramètres ellipsométriques sont donnés sur la figure 6.3. La forme du paramètre $\cos \Delta_{ps}$ apparaît particulièrement irrégulière. On remarque également les faibles valeurs de $\tan \Psi_{ps}$ et $\tan \Psi_{sp}$ ainsi que les fluctuations autour de ces faibles valeurs qui, comme nous allons le discuter, posent problème lors de l'inversion.

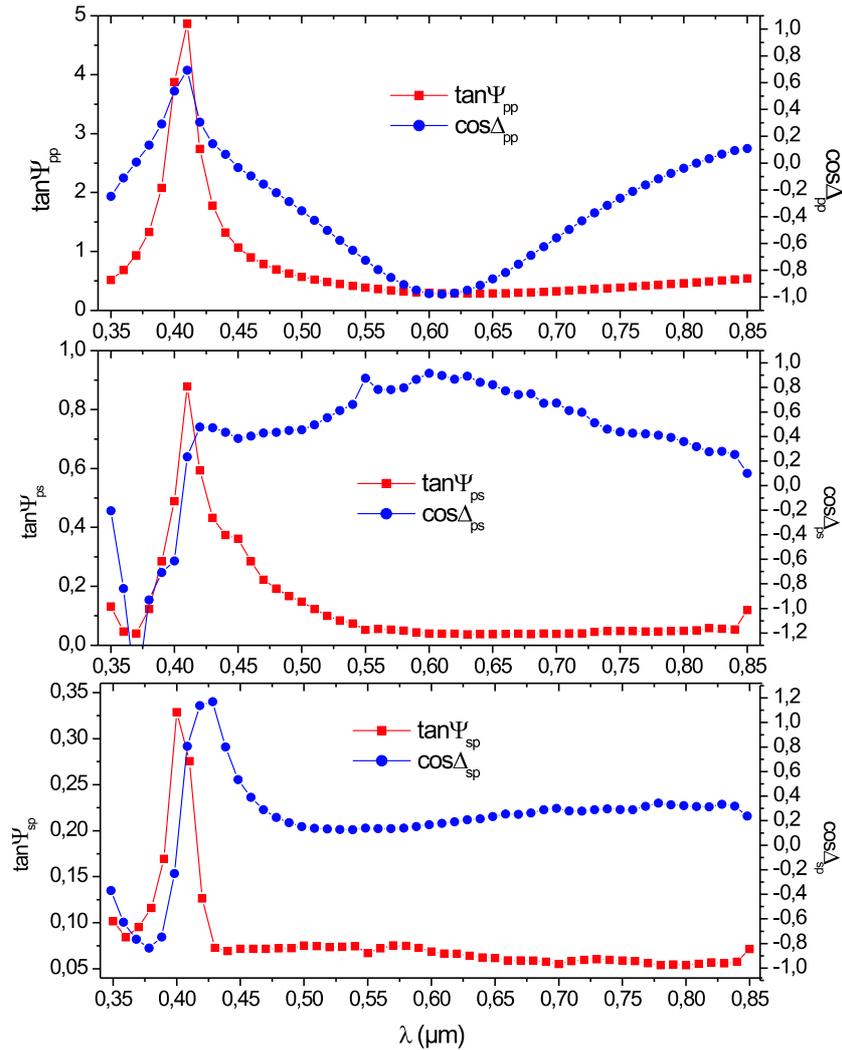


FIG. 6.3: Paramètres ellipsométriques expérimentaux obtenus à partir des paramètres x_i , eux-mêmes obtenus à partir de 4 mesures effectuées aux angles $(P, A) = \{(0^\circ, 90^\circ), (90^\circ, 0^\circ), (45^\circ, 45^\circ), (45^\circ, -45^\circ)\}$ pour la couche de silice avec nanoparticules de cobalt ellipsoïdales en fonction de la longueur d'onde.

La qualité des résultats obtenus par cette méthode d'inversion à quatre mesures peut donc être très variable. Ceci ne semble pas dû au choix des 4 angles de mesure A puisque l'inversion matricielle du système (6.28) pour d'autres combinaisons de 4 positions de

l'analyseur ne donne pas de meilleurs résultats, mais plutôt à l'inversion mathématique. Malgré la régularité apparente des courbes des coefficients x_i , l'inversion vers les paramètres ellipsométriques généralisés, notamment sur les cosinus, peut être difficile. En effet, l'inversion du système d'équations linéaires, plus particulièrement le sous-système formé par les deux mesures $A = 45^\circ$ et $A = -45^\circ$, implique des divisions par des nombres proches de zéro ou bruités dont les effets s'amplifient dans l'inversion. En particulier, la détermination des cosinus des angles ellipsométriques généralisés de phase nécessite de diviser les paramètres x_i par les tangentes des angles ellipsométriques généralisés d'amplitude. Cette division est problématique dans le cas des composantes anisotropes, où les valeurs de ces tangentes peuvent être très proches de zéro, et donc donner des résultats avec de fortes erreurs. De plus les composantes anisotropes sont d'amplitude beaucoup plus faibles que les composantes isotropes et peuvent donc être fortement perturbées par les bruits de mesure.

La méthode que nous avons choisie pour contourner ces difficultés est de collecter un nombre plus important de mesures et de procéder à l'extraction des paramètres ellipsométriques généralisés ($\tan \Psi_{pp}$, $\tan \Psi_{ps}$, $\tan \Psi_{sp}$, $\cos \Delta_{pp}$, $\cos \Delta_{ps}$, $\cos \Delta_{sp}$) en minimisant, pour chaque longueur d'onde de mesure, le χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^M (\alpha_{i,j}'^e - \alpha_{i,j}'^c(\Psi_{pp}, \Psi_{ps}, \Psi_{sp}, \Delta_{pp}, \Delta_{ps}, \Delta_{sp}))^2 \quad (6.40)$$

où $\alpha_i'^e = (\alpha_{2c}'^e, \dots, \alpha_{4s}'^e)$ sont les coefficients de Fourier mesurés, $\alpha_i'^c = (\alpha_i'^c, \dots, \alpha_i'^c)$ sont les valeurs de ces coefficients calculés pour lesquels les variables de calcul sont les angles ellipsométriques généralisés. Les valeurs initiales des angles ellipsométriques sont celles obtenues à partir des paramètres x_i déterminés par la méthode d'inversion à quatre mesures. M est ici le nombre de spectres expérimentaux correspondant à autant de couples de positions (A, P) . Nous utilisons uniquement les variations d'azimuts des éléments tournant et non celles de l'angle d'incidence ou des angles d'orientation de l'échantillon dans le but de déterminer la matrice de Jones de l'échantillon. Celle-ci est définie pour une orientation de l'échantillon et un angle d'incidence. Le nombre de spectres sur lequel porte cette minimalisation n'est pas fixé. En pratique, un nombre de dix à vingt spectres permet d'obtenir de «bons» angles ellipsométriques. Ces spectres doivent être acquis à différents angles de l'analyseur, par exemple de -75° à 90° avec un pas de 15° . On peut choisir des valeurs simples pour P comme $P = 0^\circ$ ou $P = 90^\circ$ ou bien encore $P = 45^\circ$. La configuration $P = 0^\circ$ peut être préférée du fait que la réflexion est généralement, sur ce genre de couches, moins forte pour la composante p que pour la composante s . En résumé, la méthode utilisée pour l'inversion des coefficients de Fourier est représentée dans l'organigramme de la figure 6.4. C'est cette méthode que nous avons utilisée pour la caractérisation d'un échantillon avec nanoparticules ellipsoïdales de cobalt que nous

présenterons dans le paragraphe suivant.

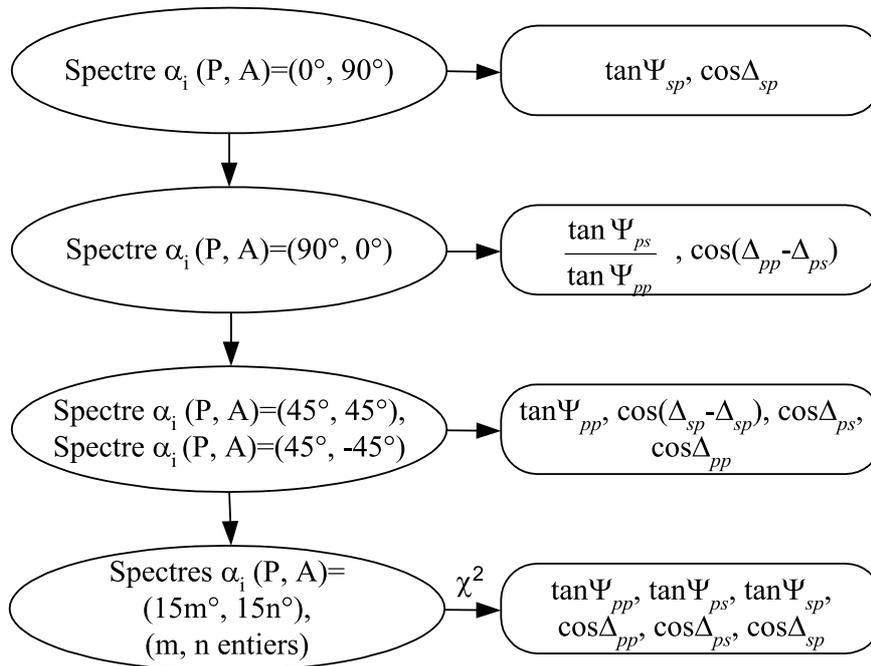


FIG. 6.4: Organigramme de la détermination des paramètres ellipsométriques généralisés à partir de mesures effectuées dans différentes configurations de l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments. Les α_i sont les coefficients de Fourier.

6.2 Echantillon

L'échantillon que nous étudions est un échantillon de particules ellipsoïdales dans la silice. Il s'agit en fait initialement de particules sphériques de cobalt obtenues après implantation à 600°C d'une couche de silice sur silicium qui a ensuite été irradiée d'ions I à la fluence de 5.10^{13} ions. cm^{-2} , le faisceau incident faisant un angle de 50° avec la normale à la surface de la couche. Il s'en suit une élongation des particules qui prennent une forme ellipsoïdale, le grand axe de l'ellipsoïde étant dirigé selon la direction du faisceau d'ions incident [81,82,154]. Le cliché de microscopie électronique de la figure 6.5 montre bien cet effet de déformation des particules dans une direction privilégiée. En haut à droite de cette figure est représenté un agrandissement d'une zone de dix particules pour lesquelles nous avons calculé le rapport c/a de la longueur sur la largeur. Les résultats ainsi estimés sont reportés dans le tableau 6.1. Ces résultats montrent une forte dispersion dans la forme des particules. Ce cliché nous permet également de distinguer comme cela avait été fait dans le cas des particules sphériques une région centrale riche en nanostructures, une région entre le substrat et les particules et enfin une région en surface qui apparaît endommagée en raison de la préparation pour la microscopie électronique.

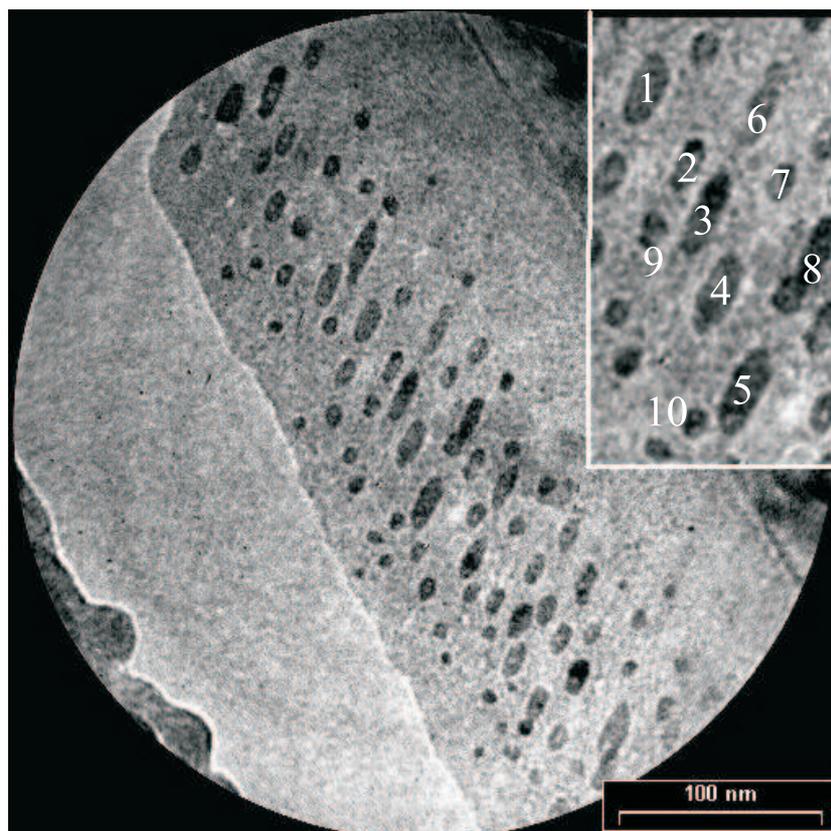


FIG. 6.5: Cliché de microscopie électronique à transmission d'un échantillon de nanoparticules de cobalt irradiées d'ions I .

particule n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c/a	2	2.25	2.8	2.33	2.5	2	1.75	2.8	1.4	1.25

TAB. 6.1: Dimensions de dix particules dans la silice irradiées d'ions I .

6.3 Simulation du comportement optique

On peut penser qu'un tel échantillon a un comportement optique complexe, dont il est important d'avoir une idée pour déterminer les configurations de mesure favorables. Pour cela, nous simulons la réponse ellipsométrique de l'échantillon en le représentant par un empilement de trois couches : une couche de silice pure au sommet d'une épaisseur de 50 nm, une couche intermédiaire faite d'un mélange de particules de cobalt ellipsoïdales et de silice de 140 nm d'épaisseur et enfin une couche de silice de 70 nm d'épaisseur entre les particules et le substrat de silicium (figure 6.6). L'épaisseur totale de l'échantillon est ainsi fixée à 260 nm, cette valeur correspondant à l'épaisseur mesurée sur la partie non

implantée de l'échantillon. Le choix de ce modèle est inspiré des travaux effectués sur les échantillons contenant des particules sphériques, où il a été montré que, du point de vue optique, les particules sont localisées dans une couche d'environ 140 nm d'épaisseur surmontée par une couche de silice de 50 nm d'épaisseur.

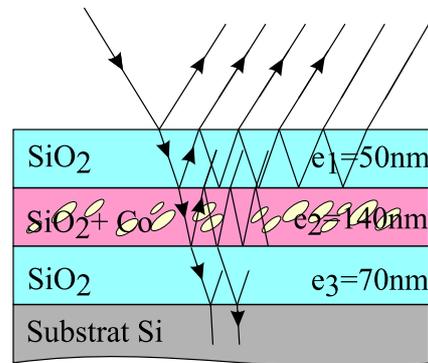


FIG. 6.6: Modèle en 3 couches utilisé pour la simulation de l'échantillon avec particules ellipsoïdales.

Les particules sont cette fois ellipsoïdales et orientées selon un axe particulier. L'orientation relative de ces particules par rapport à la direction de la lumière incidente est un paramètre critique en relation avec l'anisotropie optique de l'échantillon. Nous utilisons les angles d'Euler montrés sur la figure 6.7 afin de décrire l'orientation des particules. Le système d'axe (x, y, z) est le système lié au laboratoire tandis que le système d'axe (u, v, w) est propre aux particules.

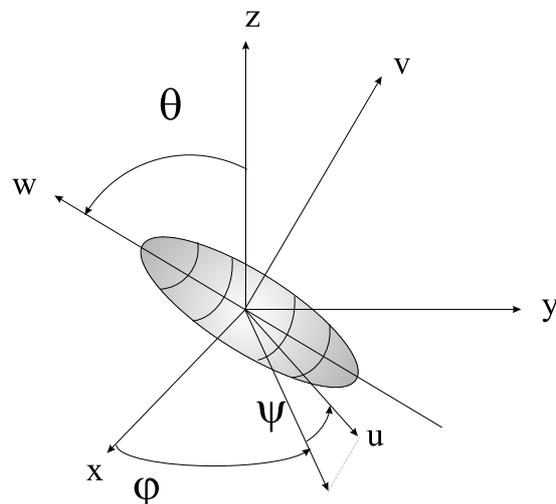


FIG. 6.7: Angles d'Euler décrivant le changement de coordonnées du système d'axes lié aux particules vers le système d'axe lié au laboratoire.

L'angle ψ dénote la rotation des particules autour de leur grand axe. En raison de la symétrie de révolution des particules, cet angle ψ n'a pas d'influence sur le calcul de la

réponse optique de l'échantillon. θ est l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et le grand axe des ellipsoïdes. Cet angle est supposé être l'angle d'incidence du faisceau d'ions lourds incident, c'est-à-dire 50° . φ est l'angle d'orientation de l'échantillon, c'est-à-dire l'angle de rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface, qui varie donc en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe perpendiculaire à sa surface.

Le milieu formé par le mélange de silice et des particules est cette fois représenté par un mélange de Maxwell-Garnett généralisé. Dans le système de coordonnées de la particule, un tel milieu est représenté par un tenseur diélectrique uniaxe donné par :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_u & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_u & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_w \end{pmatrix}, \quad (6.41)$$

où [34] :

$$\frac{\epsilon_{u,w} - \epsilon_h}{L_{u,w}\epsilon_{u,w} + (1 - L_{u,w})\epsilon_h} = f \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{L_{u,w}\epsilon_i + (1 - L_{u,w})\epsilon_h}. \quad (6.42)$$

f est la fraction volumique des inclusions, ϵ_i et ϵ_h sont respectivement la permittivité diélectrique des inclusions (cobalt) et la permittivité diélectrique du milieu hôte (silice). $L_{u,w}$ sont les facteurs de forme des particules dans les directions u ou w . Ces facteurs de forme sont les paramètres critiques de ce calcul puisqu'ils déterminent directement le degré d'anisotropie du milieu. Ils sont compris entre 0 et 1 et vérifient $2L_u + L_w = 1$. Ils ont été calculés dans les références [155, 156]. Le coefficient L_w qui vaut $1/3$ pour des particules sphériques, est supérieur pour des particules aplaties et inférieur pour des particules allongées.

La formule de Maxwell-Garnett généralisée est obtenue selon le même principe que la formule de Maxwell-Garnett conventionnelle, la cavité sphérique dans le calcul du champ local de Lorentz étant remplacée par une cavité ellipsoïdale de même forme que la particule. Le tenseur diélectrique correspondant est donné dans le repère propre des particules (figure 6.7). On l'obtient dans le repère du laboratoire par la rotation :

$$\epsilon_{x,y,z} = A \cdot \epsilon_{u,v,w} \cdot A^T, \quad (6.43)$$

où [90]

$$A = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \psi \sin \varphi & -\sin \psi \cos \varphi - \cos \theta \cos \psi \sin \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \psi \sin \varphi + \cos \theta \sin \psi \cos \varphi & -\sin \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \psi \cos \varphi & -\sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (6.44)$$

$\epsilon_{x,y,z}$ est le tenseur diélectrique exprimé dans le système d'axe lié au laboratoire tandis que $\epsilon_{u,v,w}$ est le tenseur diélectrique exprimé dans le système d'axe lié aux particules. A^T est la transposée de la matrice A .

Nous avons donc affaire à un tenseur diagonal complexe dans son repère propre ou symétrique complexe dans le repère du laboratoire. Ce cas se produit lorsque la partie réelle et la partie imaginaire du tenseur diélectrique complexe se diagonalisent dans la même base, c'est-à-dire lorsque les directions des axes principaux de réfraction et des axes principaux d'absorption sont confondues [157]. Ce cas a été traité par Schubert. Il a donné les solutions analytiques des valeurs propres de la matrice caractéristique d'un tel milieu [151]. Les résultats de simulation, obtenus grâce à un code que nous avons spécifiquement écrit pour le calcul de la réponse optique de ce modèle à trois couches sur substrat, sont donnés sur la figure 6.8. Les paramètres utilisés dans cette simulation sont $L_w = 0.2$ et $f = 0.05$. L'angle d'incidence est $\phi=70^\circ$. Les résultats sont présentés dans la gamme de longueur d'onde de 350 à 850 nm en fonction de l'angle d'orientation φ de -90° à 270° . Ce choix de représentation pour φ a été avancé afin de mettre en évidence les propriétés de symétrie de la réponse optique d'un tel échantillon. On s'aperçoit en effet sur les graphes, et cela a été vérifié numériquement, que les composantes $\tan \Psi_{pp}$, $\cos \Delta_{pp}$, $\tan \Psi_{ps}$ et $\tan \Psi_{sp}$ présentent un comportement symétrique autour de $\varphi=90^\circ$ tandis que les paramètres $\cos \Delta_{ps}$ et $\cos \Delta_{sp}$ présentent un comportement antisymétrique autour de $\varphi=90^\circ$. On peut vérifier de plus que les composantes anisotropes s'annulent en $\varphi=-90^\circ$ et $\varphi=+90^\circ$, c'est-à-dire lorsque l'axe optique appartient au plan d'incidence. Cette propriété d'extinction des composantes réfléchies sur un milieu uniaxe dont l'axe optique appartient au plan d'incidence a été démontrée dans le cas de la réflexion sur un substrat [158] et dans le cas de la réflexion sur une couche anisotrope comprise entre deux milieux semi-infinis isotropes [159].

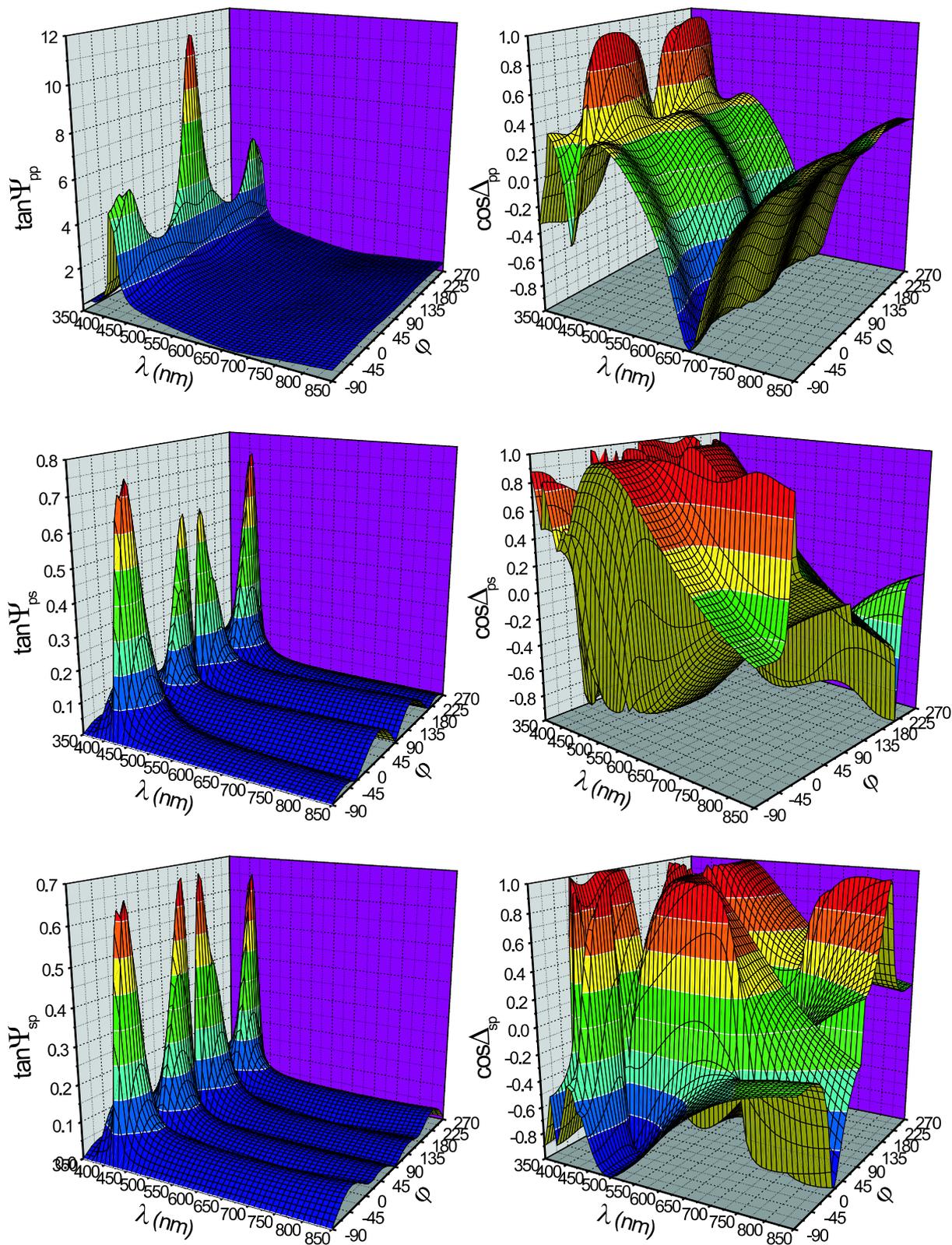


FIG. 6.8: Simulation des paramètres ellipsométriques généralisés d'un échantillon de nanoparticules de cobalt irradiées d'ions I en fonction de la longueur d'onde λ et de l'angle d'orientation φ .

6.4 Résultats expérimentaux

Le comportement des paramètres ellipsométriques en fonction de l'orientation φ nous a amenés à choisir d'acquérir quatre séries de paramètres ellipsométriques généralisés séparées d'une rotation de l'angle φ de 30° afin de balayer un intervalle de 90° en φ . La position de l'axe étant inconnue, à partir d'une position initiale arbitraire notée φ_0 , l'échantillon a donc été tourné de 30° et encore deux fois de 30° successivement. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.9.

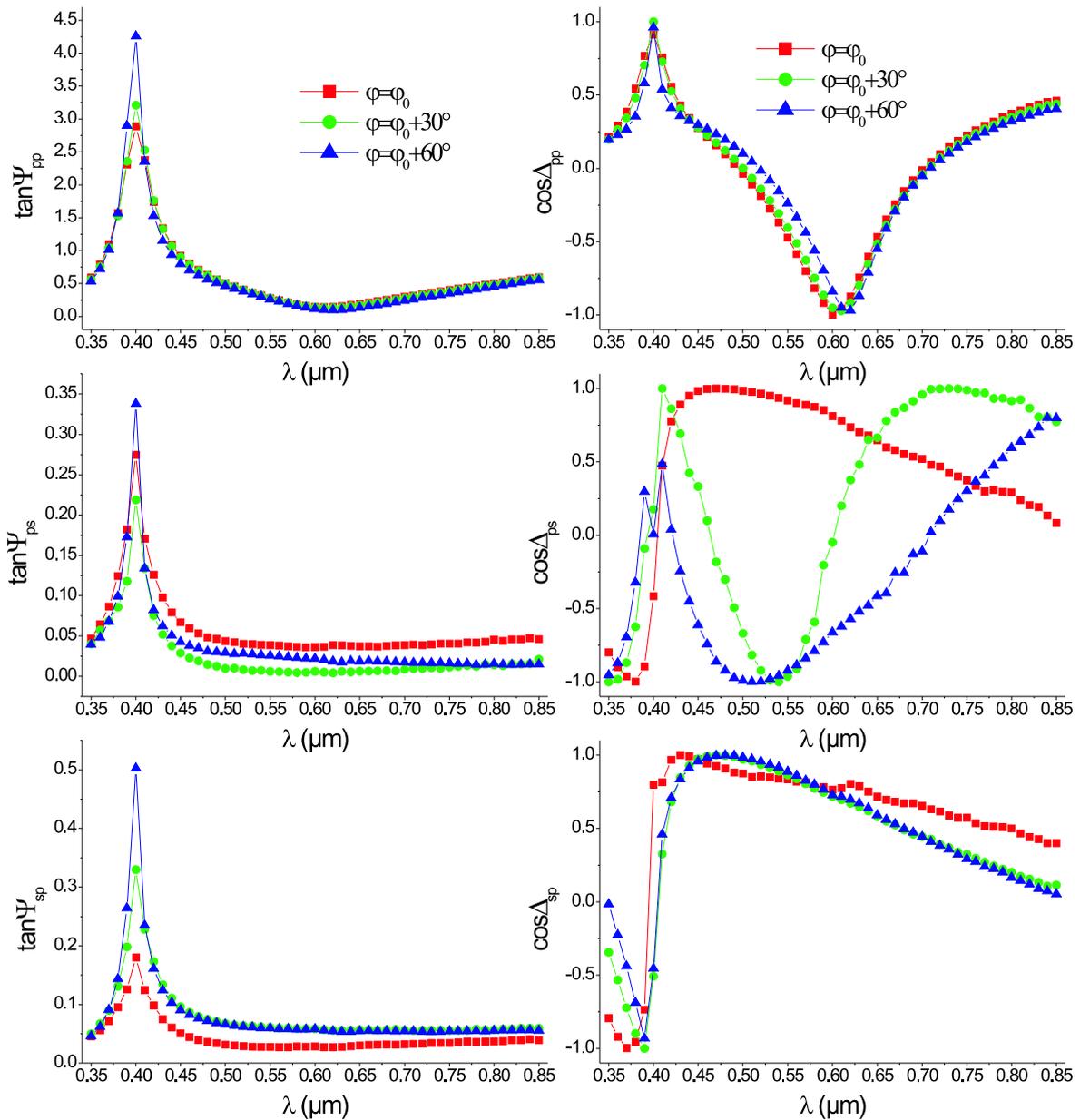


FIG. 6.9: Paramètres ellipsométriques généralisés expérimentaux de la couche de silice avec nanoparticules ellipsoïdales de cobalt pour trois valeurs de l'angle d'orientation φ en fonction de la longueur d'onde.

Ces résultats ont été obtenus selon la méthode décrite au paragraphe 6.1.2, après ajustement de coefficients de Fourier calculés en fonction des angles ellipsométriques généralisés à une série de 11 spectres de coefficients de Fourier expérimentaux acquis pour l'azimut P de 0° et 11 valeurs de A de -75° à 90° avec un pas de 15° . Nous ne présentons pas les résultats obtenus en $\varphi = \varphi_0 + 90^\circ$. L'extraction des paramètres ellipsométriques généralisés n'a pas donné, pour cette position, de résultats significatifs, cette position correspondant très probablement à une position absolue $\varphi \approx -90^\circ$ ou $\varphi \approx 90^\circ$ où, comme cela est montré dans les simulations précédentes, les composantes anisotropes s'annulent.

On constate une allure des spectres assez lisse en comparaison des résultats présentés sur la figure 6.3, avec une réduction marquée des irrégularités et des bruits. Ces améliorations sont le résultat de l'ajustement effectué sur un nombre élevé de spectres autour des valeurs obtenues par la méthode à 4 mesures. Un tel ajustement conduit à l'extraction d'une valeur moyenne des paramètres ellipsométriques généralisés. On peut remarquer que tous ces spectres sont caractérisés par une singularité autour de $0.4 \mu\text{m}$ attribuable à un pic d'interférence. On constate que les composantes anisotropes sont bien plus faibles que les composantes isotropes. Les ordres de grandeur ainsi que les allures des spectres des différents paramètres ellipsométriques généralisés sont en accord avec les résultats prédits par les simulations de la figure 6.8. Les composantes isotropes montrent peu de dépendance en fonction de l'angle φ comme attendu d'après ces simulations. Il en va de même pour les composantes anisotropes sp qui caractérisent la conversion du mode p vers le mode s ; l'allure des spectres $\cos \Delta_{sp}$ évolue peu avec l'angle φ . Sur les simulations, on retrouve l'allure caractéristique de ces courbes ne montrant que peu de changement en fonction de l'angle φ lorsqu'on balaie la région des angles φ de 0° à 90° ou de 180° à 270° . On constate sur la composante $\cos \Delta_{ps}$ une inversion de courbure entre la première mesure effectuée en φ_0 et les mesures suivantes où l'échantillon est tourné. En se référant encore aux courbes simulées on constate qu'une telle inversion de courbure se produit autour de $\varphi = 0^\circ$ ou $\varphi = 180^\circ$. Ceci semble donc indiquer que la position arbitraire choisie comme position initiale correspond en fait à une position absolue proche de 0° ou 180° , c'est-à-dire $\varphi_0 \approx 0^\circ$ ou $\varphi_0 \approx 180^\circ$.

6.5 Discussion et modélisation

Le modèle utilisé pour les simulations permet d'obtenir une bonne compréhension de l'échantillon. Nous avons développé un code permettant d'affiner ce modèle en ajustant les épaisseurs des différentes sous-couches, la fraction volumique et le facteur de forme des particules en minimisant la fonction :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left[(\tan \Psi_{pp}^e - \tan \Psi_{pp}^c)^2 + 5 (\tan \Psi_{ps}^e - \tan \Psi_{ps}^c)^2 + 5 (\tan \Psi_{sp}^e - \tan \Psi_{sp}^c)^2 + (\cos \Delta_{pp}^e - \cos \Delta_{pp}^c)^2 + (\cos \Delta_{ps}^e - \cos \Delta_{ps}^c)^2 + (\cos \Delta_{sp}^e - \cos \Delta_{sp}^c)^2 \right], \quad (6.45)$$

c dénotant les quantités calculées, e les quantités expérimentales. M est le nombre de point spectraux et N est le nombre de positions φ (3 dans notre cas). Le facteur 5 est introduit afin de donner des poids équivalents aux composantes isotropes et anisotropes. Les valeurs initiales sont celles utilisées dans les simulations précédentes, c'est-à-dire $f = 0.05$ pour la fraction volumique, $L_w = 0.2$ pour le facteur de forme des particules, $e_1 = 50$ nm, $e_2 = 140$ nm et $e_3 = 70$ nm pour les épaisseurs. Pour la position φ_0 , les valeurs initiales de 0° et 180° ont été testées. Cependant seule la valeur initiale de 180° conduit à des résultats significatifs après ajustement. Les valeurs du cobalt massif sont utilisées pour la constante diélectrique du cobalt nanostructuré. La figure 6.10 présente une comparaison entre les résultats après ajustement et les résultats expérimentaux pour les trois angles φ .

L'allure de tous les spectres est correctement reproduite, notamment les pics d'interférence caractéristiques et l'inversion de courbure sur le paramètre $\cos \Delta_{ps}$ entre les deux premières mesures, ce qui indique que le modèle à trois couches est bien adapté. De petits désaccords sont néanmoins observables. Ces désaccords se manifestent essentiellement sous la forme d'une surestimation par la théorie des composantes anisotropes et un élargissement du pic d'interférence sur les tangentes des composantes anisotropes. La forme des cosinus est dans l'essentiel respectée avec un désaccord sur la pente des courbes ainsi qu'un creux sur $\cos \Delta_{sp}$ autour de 480 nm dans le cas φ_0 qui n'apparaît pas sur la courbe expérimentale. Ces désaccords s'expliquent de différentes manières. Il faut d'abord garder à l'esprit qu'il existe une indétermination sur les données expérimentales, difficile à évaluer, due aux erreurs expérimentales auxquelles les composantes anisotropes sont objets, ainsi qu'à la méthode d'extraction des paramètres ellipsométriques passant par le χ^2 qui n'est pas un critère absolu. Outre les approximations et les incertitudes introduites dans l'inversion des données expérimentales, ces désaccords sont aussi le résultat de l'approximation de Maxwell-Garnett généralisée qui tient compte d'un facteur de forme moyen alors qu'il existe une forte disparité dans la forme des particules, avec même une

partie des particules encore sous leur forme sphérique. L'irradiation aux ions lourds est également responsable de défauts dans la silice qui n'ont pas été pris en compte ici.

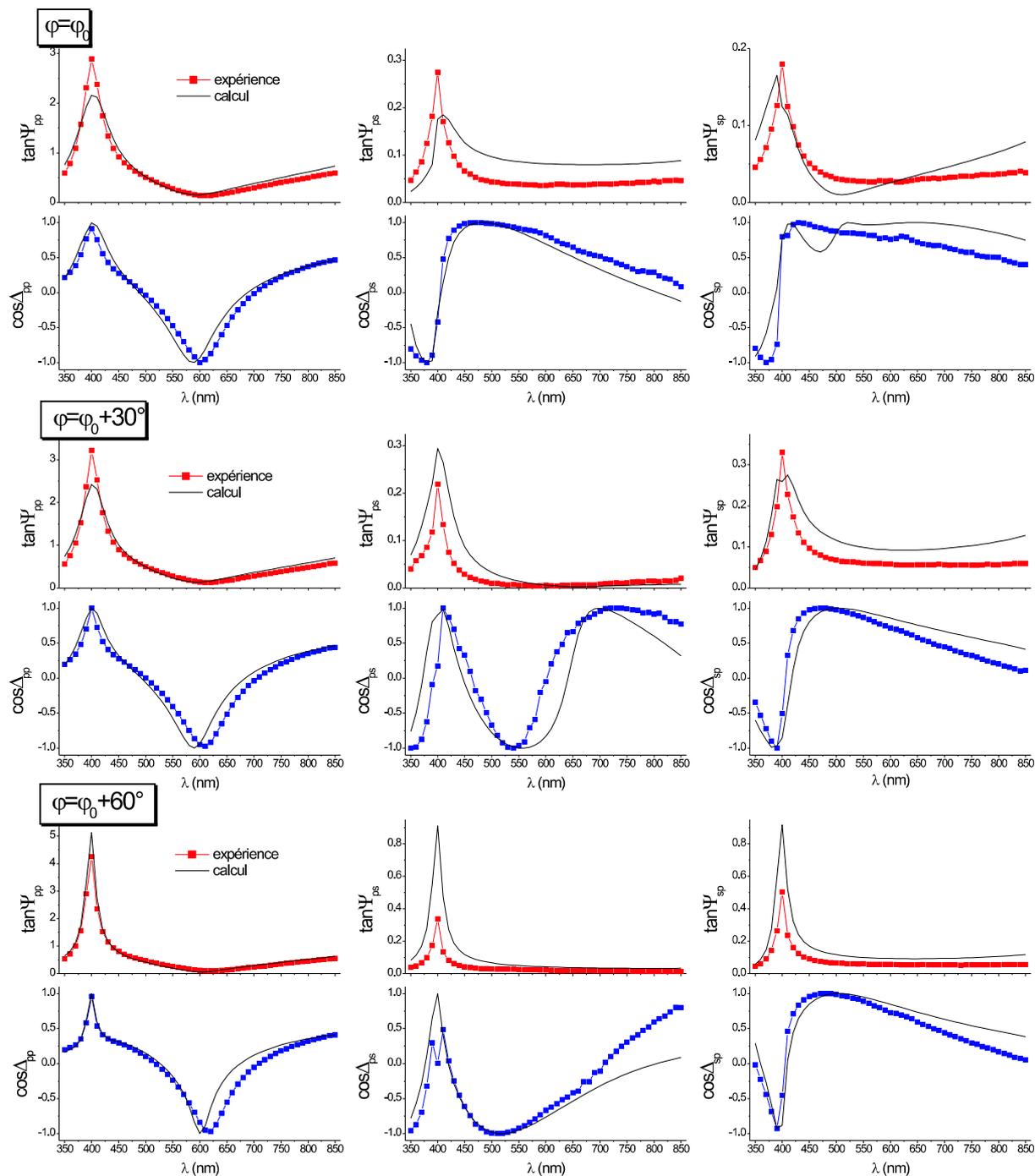


FIG. 6.10: Paramètres ellipsométriques généralisés expérimentaux (points) de la couche de silice avec nanoparticules ellipsoïdales et calculés (lignes continues) après ajustement des épaisseurs, de la fraction volumique, du facteur de forme des particules et de la position initiale φ_0 pour trois valeurs de l'azimut φ .

Ce modèle conduit néanmoins à des résultats numériques intéressants. Ces résultats sont résumés dans le tableau 6.2. Les résultats numériques pour les épaisseurs sont de 76 nm pour la couche de surface, 116 nm pour la couche intermédiaire incluant les particules et 47 nm pour la couche entre le substrat et les particules. Notons que ces deux dernières valeurs sont en accord avec celles que l'on observe sur le cliché de microscopie électronique sur lequel il est possible d'estimer l'épaisseur de la région centrale riche en nanostructures à approximativement 120 nm, et l'épaisseur de la région entre le substrat et les particules à approximativement 60 nm (figure 6.11). L'épaisseur de la région en surface ne peut être estimée sur ce cliché en raison de l'endommagement lors de la préparation pour la microscopie électronique.

	e_1 (nm)	e_2 (nm)	e_3 (nm)	f	L_w	φ_0 (°)
avant ajustement	50	140	70	0.05	0.2	180
après ajustement	76	116	47	0.053	0.16	174

TAB. 6.2: Paramètres numériques du modèle à trois couches anisotropes avant et après ajustement : épaisseur de la couche de surface (e_1), épaisseur de la couche intermédiaire (e_2), épaisseur de la couche de fond (e_3), fraction volumique (f), facteur de forme (L_w), orientation initiale (φ_0).

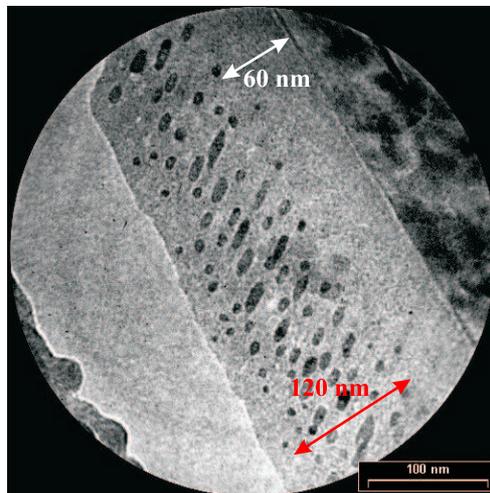


FIG. 6.11: Cliché de microscopie électronique à transmission d'un échantillon de nanoparticules de cobalt irradiées d'ions I .

L'épaisseur totale trouvée après ajustement est donc de 240 nm, soit un recul de 20 nm par rapport à la partie non implantée. Ce recul plus important que dans le cas de la seule implantation ionique est dû à la pulvérisation plus forte dans ce cas en raison de l'irradiation par des ions lourds. La valeur de ces épaisseurs semble donc indiquer une

contraction de 20 nm de la couche centrale contenant les particules ainsi qu'un déplacement de cette couche vers le substrat d'environ 20 nm. Ceci est le fait de l'irradiation par les ions lourds. Notons encore que la fraction volumique obtenue après ajustement est de 5.3%, ce qui correspond à une dose implantée estimée à $5.6 \cdot 10^{16} \text{ Co.cm}^{-2}$. La position initiale déterminée après ajustement est de 174° , c'est-à-dire proche de 180° . Enfin l'ajustement numérique donne pour valeur du facteur de forme $L_w = 0.16$, ce qui correspond à un rapport de longueur des axes de l'ellipsoïde c/a de 2.2. Cette valeur est d'après le cliché de microscopie électronique de la figure 6.5 et le tableau 6.1 conforme à la valeur du facteur de forme des plus grosses particules qui dominent donc la réponse optique de l'échantillon.

6.6 Conclusion du chapitre

L'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments a été utilisé dans le cadre de l'ellipsométrie généralisée. L'instrument ne donne pas accès directement à l'ensemble des paramètres de Jones de l'échantillon mais il donne accès, pour une mesure, à un couple de paramètres (α, β) qui contiennent l'information utile sur l'échantillon. L'acquisition des données expérimentales doit être effectuée pour différentes configurations de mesure c'est-à-dire pour différents angles du polariseur fixe ou de l'analyseur afin d'obtenir plusieurs couples de ces paramètres. Une approche numérique est ensuite nécessaire pour inverser les coefficients de Fourier mesurés et extraire les paramètres ellipsométriques généralisés $\tan \Psi_{pp}$, $\tan \Psi_{ps}$, $\tan \Psi_{sp}$, $\cos \Delta_{pp}$, $\cos \Delta_{ps}$ et $\cos \Delta_{sp}$. Ce traitement des données expérimentales se fait en deux étapes : une première étape d'inversion de quatre mesures effectuées aux positions du polariseur fixe et de l'analyseur $(P, A) = \{(0^\circ, 90^\circ), (90^\circ, 0^\circ), (45^\circ, 45^\circ), (45^\circ, -45^\circ)\}$, puis une deuxième étape d'ajustement numérique à partir d'un nombre plus important de données afin de réduire les effets des bruits de mesure. Cette méthode est associée à des erreurs difficiles à évaluer, notamment sur les composantes anisotropes, d'amplitudes beaucoup plus faibles que les composantes isotropes. Cependant les résultats ainsi obtenus sont tout à fait satisfaisants : les spectres expérimentaux sont comparables à ceux prédits par la théorie. La modélisation ne coïncide pas parfaitement à cause des erreurs expérimentales mais également à cause de la complexité de l'échantillon anisotrope étudié. Cette méthode semble donc très intéressante mais reste à optimiser avec notamment l'étude des erreurs systématiques dans le cadre de l'ellipsométrie généralisée.

Cette méthode nous a permis d'étudier un échantillon de particules de cobalt dans la silice irradiés d'ions lourds avec un angle d'incidence de 50° . Il en résulte une déformation des particules en ellipsoïdes dont le grand axe est orienté selon la direction d'irradiation.

L'étude de cet échantillon s'est déroulée en trois étapes : élaboration d'un modèle à priori et simulation du comportement optique, acquisition des données expérimentales et extraction des paramètres ellipsométriques généralisés, et enfin ajustement du modèle. A partir de notre expérience sur les échantillons avec particules sphériques, nous avons représenté cet échantillon par un empilement de trois sous-couches : une couche de silice, une couche de mélange de silice et de particules ellipsoïdales et enfin une couche de silice sur le substrat de silicium. Le mélange des particules et de la silice peut être représenté selon le modèle de Maxwell-Garnett généralisé par un milieu anisotrope uniaxe. Dans ce cas le facteur de forme des particules détermine le degré d'anisotropie de l'échantillon. Il est caractérisé dans la base propre aux particules par un tenseur diélectrique diagonal complexe qui devient, après rotation d'Euler, un tenseur complexe symétrique. Les solutions du problème de la réponse optique d'un tel milieu sont connues et celle-ci peut être calculée dans le cadre du formalisme de Berreman. Dans la procédure de modélisation, 3 orientations de l'échantillon ont été considérées. Il s'est finalement avéré, après ajustement numérique, qu'on obtient dans l'ensemble un bon accord entre données calculées et données expérimentales, même s'il existe de petits écarts explicables par l'incertitude sur les données expérimentales mais également par la complexité de l'échantillon. L'échantillon est en effet caractérisé par une distribution de taille et de forme des particules ainsi que par des défauts dus à l'irradiation qui ne sont pas pris en compte dans les modèles. L'ajustement numérique des différents paramètres de l'échantillon nous a permis de plus d'obtenir les épaisseurs des différentes sous-couches, en accord avec ce qu'on observe en microscopie électronique, la fraction volumique des particules, l'orientation de l'échantillon et le facteur de forme des particules qui révèle que la réponse optique est dominée par les plus grosses particules.

Notre méthode de caractérisation d'échantillons anisotropes a également été appliquée à l'étude des propriétés magnéto-optiques des systèmes de particules sphériques de cobalt dans la silice dans la configuration de l'effet Kerr polaire, c'est-à-dire lorsque l'on applique un champ magnétique perpendiculairement à la surface. Pour un champ appliqué d'approximativement 750 mT, il n'a pas été possible de détecter de réponse significative. Il faut souligner que la technique de mesure utilisée est sous certains aspects encore en développement. Les limites de détection de l'instrument dans un tel contexte sont mal connues. L'ellipsométrie n'a été que très rarement appliquée à l'étude de propriétés magnéto-optiques de matériaux [118, 119, 160–163], de sorte que les potentialités et les limites de cette technique sont encore mal déterminées, particulièrement dans le cas de systèmes de nanoparticules. De plus les propriétés magnéto-optiques de systèmes de particules de cobalt sont encore très discutées. Les rotations Kerr ont été mises en évidence sur des particules de diamètre supérieur à 8 nm à partir duquel elles sont dans l'état superparamagnétique, ou ferromagnétique lorsque le diamètre atteint 12 nm [164]. Ces valeurs

ont néanmoins été observées pour des particules se présentant sous la forme d'un coeur de cobalt entouré d'une coquille d'oxyde et donc caractérisées par un diamètre magnétique effectif plus faible. Sur des systèmes de particules obtenus par implantation ionique, un comportement superparamagnétique pour les échantillons implantés à température ambiante et un comportement ferromagnétique pour les échantillons implantés à 600°C ont été mis en évidence [78].

Conclusions et perspectives

Le but de notre travail était d'étudier les propriétés optiques de couches minces de silice dans lesquelles sont formées, soit des nanostructures sphériques dont la taille varie de 3 à 8 nm, soit des nanostructures de forme ellipsoïdale orientées obliquement par rapport à la surface de l'échantillon. Nous avons donc étudié des échantillons complexes du point de vue optique, avec de nombreux éléments entrant en compte dans leur réponse optique. Ces éléments ont dû être identifiés et traités de manière à quantifier leur contribution à la réponse optique globale de l'échantillon. Cette thèse comporte donc deux aspects : celui de l'interprétation et de modélisation de grandeurs physiques et celui de l'instrumentation et de la méthodologie d'exploitation des données expérimentales. Nous en avons tiré les informations que nous résumons ici, aussi bien sur les propriétés des nanostructures, qui constituent le principal centre d'intérêt de l'étude, mais aussi sur l'environnement que constitue les couches dans lesquelles elles sont enfouies.

Nous avons commencé par aborder la question de la modélisation d'un milieu nanostructuré. Un tel milieu composé d'un grand nombre de sphères de taille nanométrique interagissant entre elles peut être représenté par un milieu homogène équivalent dit milieu effectif. La théorie de Maxwell-Garnett plus adaptée au cas de sphères séparées dans un milieu hôte est le modèle qui convient pour notre étude. La technique de l'ellipsométrie a ensuite été présentée, avec les méthodes d'exploitation des données associées. Cette exploitation passe par l'élaboration d'un modèle de l'échantillon et son ajustement par minimalisation de l'écart entre les données expérimentales et les données calculées.

Nous avons ainsi étudié la réponse ellipsométrique de couches implantées à deux températures différentes : 295 K et 873K. Ces deux échantillons diffèrent essentiellement par le diamètre moyen des particules qui vaut, d'après les observations de microscopie électronique, 3.5 nm et 7 nm respectivement. Nous avons, dans un premier temps, analysé les effets de la distribution en profondeur de ces particules. Deux types d'approche ont pour cela été proposées. Dans une première approche, nous avons introduit une concentration de particules variant continûment en fonction de la profondeur ; dans une deuxième approche, nous avons introduit une concentration homogène de particules dans une couche

entourée de deux autres couches de silice pure. Il s'est avéré qu'on obtient un bien meilleur accord entre le modèle et l'expérience dans cette deuxième approche, ce qui montre que les ondes optiques ne sont pas sensibles aux faibles variations de concentration de nanostructures sur des distances de quelques dizaines de nanomètres.

Après avoir mis au point des règles de correspondance entre les grandeurs optiques et les grandeurs RBS, la pertinence de cette approche en trois zones a été testée en comparant les résultats obtenus par ellipsométrie après modélisation à ceux obtenus par RBS. Le modèle à trois couches permet de correctement simuler la réponse RBS. La structure de l'échantillon en trois couches semble donc être assez proche de la réalité, à la seule différence qu'il existe en fait une variation de forme approximativement gaussienne de la concentration des nanostructures en fonction de la profondeur. Nous avons ensuite examiné l'influence d'autres effets pouvant intervenir dans la réponse optique de tels échantillons obtenus par implantation ionique. Nous avons étudié la question des effets de taille dans ces nanostructures. L'approche massive permet de très bien rendre compte des propriétés optiques du cobalt nanostructuré. Ceci est dû au faible comportement d'électrons libres autour de la zone de sensibilité au matériau formant l'inclusion. C'est en effet, d'après les travaux reportés dans la littérature sur les métaux nanostructurés, sur les électrons libres que sont susceptibles de se manifester les effets de taille les plus forts. Cette observation est particulièrement intéressante et laisse la question des effets de taille sur les nanoparticules de cobalt ouverte. Une suite intéressante de cette observation serait la simulation et le calcul théorique des propriétés électroniques de telles structures. Nous avons également développé différents modèles incluant d'autres effets liés à l'implantation ionique tels que l'oxydation éventuelle des particules de cobalt et défauts d'implantation dans la silice. Nous avons montré que l'ajout de telles contributions ne modifie pas fondamentalement la réponse optique calculée de nos échantillons. Un modèle simple tels que celui à trois couches négligeant tous ces effets permet donc d'obtenir de très bons résultats.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux méthodes de caractérisation par ellipsométrie d'échantillons optiquement anisotropes. L'instrument, les techniques d'exploitation des données expérimentales ainsi que les méthodes de calcul de la réponse théorique des échantillons doivent être profondément modifiés pour tenir compte du caractère anisotrope. Nous avons donc développé une extension de l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments à l'ellipsométrie généralisée. La mesure des paramètres ellipsométriques généralisés est problématique, les composantes anisotropes peuvent être d'amplitude très faible, comparable à celle des bruits des composantes isotropes. Une méthode utilisant quatre mesures pour quatre configurations différentes de l'instrument est à la base de la mesure des angles ellipsométriques généralisés. A partir des valeurs ainsi déterminées, nous procédons à une extraction de valeurs moyennes sur un nombre plus important de don-

nées par minimalisation. Nous avons également développé un code permettant, au moyen du formalisme de Berreman, de calculer la réponse d'un empilement de couches optiquement anisotropes.

L'ensemble de ces éléments a été appliquée à l'étude d'un échantillon de particules de cobalt dans la silice irradiées d'ions lourds avec un angle d'incidence de 50° . Les particules prennent alors une forme d'ellipsoïde dont le grand axe est orienté selon la direction d'irradiation. Nous avons étendu le modèle à trois couches établi pour les particules sphériques à cet échantillon. Le mélange des particules et de la silice peut être représenté, selon le modèle de Maxwell-Garnett généralisé, par un milieu anisotrope uniaxe absorbant. A partir de simulations de la réponse optique, nous avons choisi d'effectuer une série de trois mesures pour l'échantillon correspondant à trois orientations de celui-ci en le faisant tourner autour de l'axe perpendiculaire à la surface avec un incrément de 30° entre deux mesures. Les différents paramètres du modèle ont pu ensuite être ajustés aux données expérimentales. Les épaisseurs des différentes sous-couches ainsi déterminées sont en accord avec ce qu'on observe en microscopie électronique. Les résultats obtenus sur ces épaisseurs semblent de plus montrer que l'implantation par les ions lourds est responsable d'un recul de la couche où se situent les particules. En outre le facteur de forme des particules ainsi estimé a permis de mettre en évidence que la réponse anisotrope est déterminée par les plus grosses particules.

Bien que présenté ici dans le contexte de l'étude des couches nanostructurées, l'ellipsométrie n'est pas une technique propre à la caractérisation de ce type de couches minces. C'est même en fait une technique très peu utilisée jusqu'à présent sur ce genre de matériaux complexes. Son utilisation principale réside dans la caractérisation de systèmes plus simples ou ne comportant que des matériaux bien définis. Nous avons néanmoins montré qu'elle pouvait fournir des informations très utiles, d'une part sur les propriétés optiques des matériaux nanostructurés et, d'autre part, sur la structure de l'échantillon. Soulignons à cet effet les possibilités d'application de cette technique, pourvu qu'elle soit associée aux bonnes méthodes de modélisation, à d'autres matériaux, notamment aux semi-conducteurs nanostructurés présentant de forts effets de confinement. Notons néanmoins que le seul domaine visible constitue une exploration spectrale trop limitée, l'extension à l'ultraviolet ainsi qu'au proche infrarouge est devenu désormais un standard indispensable.

La méthode d'investigation des propriétés anisotropes que nous avons développée a donné des résultats intéressants. Elle reste néanmoins à développer et à optimiser. La méthode à quatre mesures peut certainement être améliorée en traitant les erreurs systématiques et aléatoires et en améliorant la dynamique de détection de l'instrument. Les limites de détection sont en effet trop restreintes pour pouvoir étudier des effets d'anisotro-

pie très fins tels que les effets magnéto-optiques. A ce sujet, il est certain que l'ellipsométrie a donné lieu à de grands progrès dans la modélisation de la structure des échantillons anisotropes. Les techniques de calcul développées dans le cadre de l'ellipsométrie, notamment les solutions analytiques de Schubert, permettent de calculer la réponse d'échantillons sous forme d'un empilement quelconque de couches présentant des propriétés d'anisotropie optique ou magnéto-optique. Ils permettent en particulier de traiter de manière générale des problèmes de magnéto-optique par le tenseur diélectrique, pour une géométrie quelconque de l'échantillon. La contribution des effets magnéto-optiques du matériau peut être ainsi correctement séparée des effets optiques comme les interférences. La majorité des études magnéto-optiques se réduisent en effet souvent à des géométries simples d'échantillons et à incidence quasi-normale afin d'éviter les effets de changement d'état de polarisation liés à la structure interférentielle de l'échantillon. Notons qu'un problème de ce genre sur l'influence du substrat sur la réponse magnéto-optique de couches nanostructurées a récemment été soulevé par Kalska [165]. Le rapprochement des techniques ellipsométriques et des techniques de mesure magnéto-optique, notamment la spectrométrie d'effet Kerr, présenterait dans cette perspective un intérêt certain.

Annexe A

Réponse optique d'une sphère dans un champ uniforme

Soit une inclusion sphérique de rayon R de constante diélectrique $\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} - i\varepsilon_{i2}$ dans un milieu hôte de constante diélectrique ε_h . Cette sphère est placée dans un champ électrique initialement uniforme \vec{E}_0 (figure A.1). Il n'y a aucune charge libre à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère.

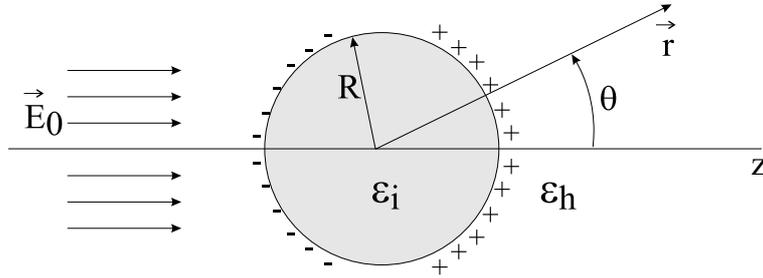


FIG. A.1: Polarisation d'une sphère sous l'effet d'un champ électrique externe.

Il s'agit de résoudre l'équation de Laplace avec des conditions aux limites en $r = R$. En raison de la symétrie axiale du problème, la solution pour les potentiels à l'intérieur U^{int} et à l'extérieur U^{ext} peut s'écrire [17] :

$$U^{int} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad (\text{A.1})$$

$$U^{ext} = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-l-1}] P_l(\cos \theta), \quad (\text{A.2})$$

$P_l(x)$ étant le polynôme de Legendre d'ordre l , A_l , B_l et C_l des coefficients à déterminer.

Loin de la sphère, le champ est parallèle à l'axe des z et a pour intensité E_0 . La

condition à l'infini ($\Phi \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$) entraîne que le seul coefficient B_l non nul est $B_1 = -E_0$. Les autres coefficients sont donnés par les conditions aux limites en $r = R$:

$$-\frac{1}{R} \frac{\partial U^{int}}{\partial \theta} \Big|_{r=R} = -\frac{1}{R} \frac{\partial U^{ext}}{\partial \theta} \Big|_{r=R} \quad (\vec{E} \text{ tangentiel}) \quad (\text{A.3})$$

$$-\varepsilon_i \frac{1}{R} \frac{\partial U^{int}}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\varepsilon_h \frac{1}{R} \frac{\partial U^{int}}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (\vec{D} \text{ normal}) \quad (\text{A.4})$$

En substituant les expressions des potentiels dans ces deux égalités, on obtient deux séries de polynômes de Legendre égales à zéro. Ces séries devant s'annuler quelque soit θ , tous les coefficients de ces polynômes de Legendre doivent s'annuler séparément. La première condition aux limites donne les relations :

$$A_1 = -E_0 + \frac{C_1}{R^3}, \quad A_l = \frac{C_l}{R^{2l+1}} \text{ si } l \neq 1, \quad (\text{A.5})$$

tandis que la seconde entraîne :

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_h} A_1 = -E_0 - 2 \frac{C_1}{R^3}, \quad \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_h} l A_l = -\frac{(l+1)C_l}{R^{2l+1}} \text{ si } l \neq 1, \quad (\text{A.6})$$

Ces conditions ne sont simultanément satisfaites que si $A_l = C_l = 0$ pour tout $l \neq 1$. Les coefficients restant s'expriment alors en fonction du champ appliqué E_0 :

$$A_1 = -\frac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h + \varepsilon_i} E_0, \quad C_1 = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} R^3 E_0. \quad (\text{A.7})$$

Et les potentiels électrostatiques sont donc :

$$U_{int} = -\frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_0 r \cos \theta, \quad (\text{A.8})$$

$$U_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_0 \frac{R^3}{r^2} \cos \theta. \quad (\text{A.9})$$

Il en résulte le champ interne à la sphère :

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \vec{E}_0. \quad (\text{A.10})$$

Annexe B

Propagation de la lumière dans un milieu diélectrique anisotrope

Dans un milieu anisotrope les propriétés optiques, et en particulier l'indice de réfraction, diffèrent suivant la direction de propagation [42]. En fait, pour une direction de propagation fixée, il existe deux indices de réfraction possibles. A chacun d'eux correspond une direction parfaitement déterminée de la vibration transportée. Ces indices sont associés à des ondes électromagnétiques ayant des états de polarisation qui peuvent se propager sans altération. Après avoir rappelé le formalisme des équations de Maxwell et discuté de la structure d'une onde plane dans un milieu anisotrope, nous présenterons différents outils mathématiques tels que l'équation de Fresnel, l'équation aux indices, l'ellipsoïde des indices et la surface des indices qui caractérisent les ondes planes dans un milieu anisotrope. Nous évoquerons finalement le cas particulier du milieu uniaxe.

B.1 Equations de Maxwell dans un milieu anisotrope

Les équations de Maxwell s'expriment sous leur forme la plus générale par [10] :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (\text{B.1})$$

$$\text{div}\vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho, \quad (\text{B.2})$$

$$\text{div}\vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (\text{B.3})$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (\text{B.4})$$

Les vecteurs \vec{j} , \vec{D} et \vec{H} représentent respectivement les vecteurs densité de courant, induction ou déplacement électrique et excitation magnétique. Indépendamment de la nature du milieu, les vecteurs \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} , \vec{H} et \vec{j} sont liés par les relations suivantes :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (\text{B.5})$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad (\text{B.6})$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (\text{B.7})$$

où σ , ε , μ représentent respectivement la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$), la permittivité (ou constante) diélectrique ($F.m^{-1}$) et la perméabilité magnétique ($H.m^{-1}$). Ces relations dites «constitutives» dépendent du milieu étudié. Les quantités σ , ε , μ sont des scalaires dans le cas de milieux isotropes. Lorsqu'une de ces quantités devient tensorielle, on parle de milieu anisotrope. Nous considérons des milieux non chargés ($\rho = 0$) et magnétiquement isotropes. On se limite de plus au cas d'un matériau non conducteur ($\sigma = 0$), les effets des électrons de conduction étant inclus dans la constante diélectrique par le terme de Drude. Les équations de Maxwell à appliquer sont alors :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (\text{B.8})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0, \quad (\text{B.9})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0, \quad (\text{B.10})$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (\text{B.11})$$

Ces équations sont la base de l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu diélectrique quelconque. Dans un milieu optiquement anisotrope, le vecteur induction électrique \vec{D} et le vecteur champ électrique \vec{E} ne sont pas colinéaires, la permittivité diélectrique est un tenseur [108] :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (\text{B.12})$$

Chaque composante de \vec{D} est une fonction linéaire des trois composantes de \vec{E} . C'est une différence fondamentale avec les équations des milieux isotropes d'où il résulte :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad \text{mais} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} \neq 0. \quad (\text{B.13})$$

Dans le cas d'un matériau diélectrique transparent, le tenseur est symétrique en raison de la conservation de l'énergie [42]. Il est donc possible au moyen d'un changement d'axes de transformer ce tenseur symétrique en un tenseur diagonal [42]. Le système de coordonnées correspondant est appelé le repère propre du matériau, les axes de ce repère sont

dits les axes principaux du milieu ou axes de symétrie électriques du milieu. La relation tensorielle entre les deux vecteurs dans le repère propre du milieu s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{B.14})$$

Les constantes ε_x , ε_y et ε_z s'appellent les constantes diélectriques principales. Lorsque \vec{E} est dirigé suivant l'un des axes principaux, l'induction électrique lui est parallèle, mais dans tous les autres cas, les deux vecteurs champ et induction ont des directions différentes. Classiquement, on distingue deux types de milieux optiques anisotropes classés suivant la forme du tenseur permittivité ε [10]. Si les trois constantes diélectriques principales sont différentes entre elles ($\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$), le milieu possède deux axes. On dit qu'il est biaxe. Si deux de ces constantes sont égales ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$), il est uniaxe.

B.2 Structure d'une onde monochromatique dans un milieu anisotrope

Soit une onde plane monochromatique se propageant dans une direction quelconque, de vecteur unitaire \vec{s} . Les vecteurs \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} et \vec{H} s'écrivent sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_o e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (\text{B.15})$$

$$\vec{D} = \vec{D}_o e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (\text{B.16})$$

$$\vec{B} = \vec{B}_o e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (\text{B.17})$$

$$\vec{H} = \vec{H}_o e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (\text{B.18})$$

avec $\vec{k} = \frac{\omega}{v} \vec{s}$, ω étant la pulsation temporelle et v la vitesse de phase. Cette onde est solution des équations de Maxwell si les conditions suivantes sont respectées :

$$\vec{s} \wedge \vec{E} = v\mu\omega \vec{H}, \quad (\text{B.19})$$

$$\vec{s} \cdot \vec{D} = 0, \quad (\text{B.20})$$

$$\vec{s} \cdot \vec{H} = 0, \quad (\text{B.21})$$

$$\vec{s} \wedge \vec{H} = -v\omega \vec{D}. \quad (\text{B.22})$$

Les équations (B.20) et (B.21) établissent la transversalité des vecteurs \vec{D} et \vec{H} : ils sont perpendiculaires à la direction de propagation et définissent le plan d'onde. L'équa-

tion (B.22) indique que les vecteurs \vec{D} , \vec{H} et \vec{s} forment un trièdre direct (figure B.1). L'équation (B.19) indique que le vecteur \vec{E} appartient au plan perpendiculaire au vecteur \vec{H} . La direction de propagation de l'énergie est donnée par le vecteur de Poynting : $\vec{P} = \vec{E} \wedge \vec{H}$ [42]. Le plan (\vec{D}, \vec{s}) normal au plan d'onde s'appelle le plan de vibration. Il contient le vecteur de Poynting \vec{P} et le champ électrique \vec{E} , et est normal au champ magnétique. L'angle η entre ce plan et le rayon lumineux \vec{P} est égal à l'angle entre le champ électrique et le plan d'onde. La figure B.1 indique les positions relatives des différents vecteurs \vec{E} , \vec{D} , \vec{H} , \vec{P} et \vec{s} .

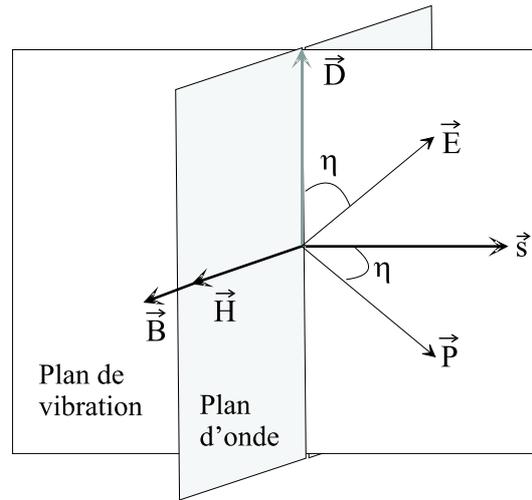


FIG. B.1: Définition des plans d'onde et de vibration. Disposition relative des vecteurs \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} , \vec{H} , \vec{P} et \vec{s} dans un milieu anisotrope.

Remarquons que la direction du flux d'énergie (donc du rayon lumineux) indiquée par le vecteur de Poynting \vec{P} n'est pas parallèle à la direction de propagation de l'onde indiquée par le vecteur unitaire \vec{s} . C'est là une différence fondamentale avec la propagation dans les milieux isotropes où les directions de propagation de l'onde et de l'énergie sont confondues. Puisque le vecteur \vec{D} et non le vecteur \vec{E} est transverse dans un milieu anisotrope, on préfère identifier la vibration lumineuse au vecteur \vec{D} plutôt qu'au vecteur \vec{E} [10].

B.3 Equation de Fresnel

Nous allons maintenant étudier plus en détail les conditions de propagation de cette onde plane. L'équation de Fresnel que nous allons obtenir directement à partir de l'équation de propagation nous donnera la vitesse de phase. L'équation de propagation s'obtient en combinant les deux équations de Maxwell rotationnelles pour donner :

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) = -\mu \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}, \quad (\text{B.23})$$

soit :

$$\Delta \vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}} \left(\text{div} \left(\vec{E} \right) \right) = \mu \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}. \quad (\text{B.24})$$

Cherchons les solutions sous forme d'onde plane de cette équation de propagation. Les vecteurs \vec{E} et \vec{D} de l'onde se propageant suivant la direction \vec{s} sont définis par :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{r}}{v} \right)}, \quad (\text{B.25})$$

$$\vec{D} = \vec{D}_0 e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{r}}{v} \right)}. \quad (\text{B.26})$$

L'équation de propagation appliquée à cette onde plane conduit alors à :

$$\mu \vec{D} = \frac{1}{v^2} \left(\vec{E} - \vec{s} \cdot (\vec{s} \cdot \vec{E}) \right). \quad (\text{B.27})$$

Exprimons les composantes du vecteur champ électrique \vec{E} en fonction de celles du vecteur induction électrique \vec{D} dans le repère propre $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$:

$$D_x = \varepsilon_x E_x, \quad D_y = \varepsilon_y E_y, \quad D_z = \varepsilon_z E_z. \quad (\text{B.28})$$

Soit α , β et γ les cosinus directeurs de \vec{s} : $\vec{s} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$.

On introduit de plus les carrés des vitesses :

$$v_x^2 = \frac{1}{\varepsilon_x \mu}, \quad v_y^2 = \frac{1}{\varepsilon_y \mu}, \quad v_z^2 = \frac{1}{\varepsilon_z \mu}, \quad v^2 = \frac{\omega^2}{k^2}. \quad (\text{B.29})$$

v_x , v_y et v_z sont les vitesses principales de propagation des ondes suivant les trois axes principaux, v étant la vitesse de propagation dans la direction du vecteur d'onde \vec{k} colinéaire à \vec{s} . Avec ces différentes notations, on obtient :

$$D_x = \frac{\alpha}{(v_x^2 - v^2)} \frac{\vec{s} \cdot \vec{E}}{\mu}, \quad (\text{B.30})$$

$$D_y = \frac{\beta}{(v_y^2 - v^2)} \frac{\vec{s} \cdot \vec{E}}{\mu}, \quad (\text{B.31})$$

$$D_z = \frac{\gamma}{(v_z^2 - v^2)} \frac{\vec{s} \cdot \vec{E}}{\mu}. \quad (\text{B.32})$$

La transversalité des ondes dans un milieu anisotrope se traduit par :

$$\vec{s} \cdot \vec{D} = \alpha D_x + \beta D_y + \gamma D_z = 0. \quad (\text{B.33})$$

En substituant les expressions de D_x , D_y et D_z dans cette équation, on trouve :

$$\frac{\alpha^2}{v^2 - v_x^2} + \frac{\beta^2}{v^2 - v_y^2} + \frac{\gamma^2}{v^2 - v_z^2} = 0. \quad (\text{B.34})$$

C'est l'équation de Fresnel. Cette équation permet de calculer la vitesse de propagation dans la direction \vec{s} en fonction des vitesses principales. L'équation de Fresnel est du deuxième degré en v^2 ; elle a quatre racines réelles, mais seules les deux racines positives nous intéressent, les racines négatives correspondant à l'onde se propageant en sens inverse [42]. Donc pour une direction donnée \vec{s} , il existe deux ondes électromagnétiques qui se propagent avec des vitesses différentes v' et v'' ou de manière équivalente avec des indices différents n' et n'' . Les deux ondes sont caractérisées par des vecteurs induction électrique \vec{D}' et \vec{D}'' de polarisation linéaire puisqu'ils sont associés à des racines réelles de l'équation de Fresnel. Ces vecteurs \vec{D}' et \vec{D}'' sont orthogonaux au vecteur \vec{s} et, comme nous allons maintenant le voir, orthogonaux entre eux.

B.4 Equation aux indices

Introduisons l'indice de réfraction de la vibration : $n = \frac{c}{v}$ ainsi que les indices principaux liés aux vitesses principales : $n_x = \frac{c}{v_x}$, $n_y = \frac{c}{v_y}$ et $n_z = \frac{c}{v_z}$. L'équation de Fresnel (B.34) peut alors se réécrire :

$$\frac{n_x^2 \alpha^2}{n^2 - n_x^2} + \frac{n_y^2 \beta^2}{n^2 - n_y^2} + \frac{n_z^2 \gamma^2}{n^2 - n_z^2} = 0. \quad (\text{B.35})$$

Cette équation est dite équation aux indices. Elle permet de calculer l'indice n en fonction des cosinus directeurs de la normale au plan d'onde. C'est une équation bicarrée en n , elle a toujours deux racines positives réelles ; elles sont en général distinctes. Par exemple si $n_x > n_y > n_z$, l'un de ces indices n' est compris entre n_x et n_y , l'autre n'' est compris entre n_y et n_z .

A un plan d'onde donné correspondent deux indices n' et n'' réels différents, donc deux orientations \vec{D}' et \vec{D}'' . On montre que ces deux directions sont orthogonales. En effet, calculons le produit scalaire entre \vec{D}' et \vec{D}'' :

$$\vec{D}' \cdot \vec{D}'' = D'_x D''_x + D'_y D''_y + D'_z D''_z, \quad (\text{B.36})$$

c'est-à-dire :

$$\vec{D}' \cdot \vec{D}'' = \frac{(\vec{s} \cdot \vec{E})^2}{\mu^2} \left[\frac{\alpha^2}{(v'^2 - v_x^2)(v''^2 - v_x^2)} + \frac{\beta^2}{(v'^2 - v_y^2)(v''^2 - v_y^2)} + \frac{\gamma^2}{(v'^2 - v_z^2)(v''^2 - v_z^2)} \right]. \quad (\text{B.37})$$

En utilisant un développement en fractions élémentaires, l'équation (B.37) devient :

$$\vec{D}' \cdot \vec{D}'' = \frac{(\vec{s} \cdot \vec{E})^2}{\mu^2(v'^2 - v''^2)} \left[\left(\frac{\alpha^2}{v'^2 - v_x^2} + \frac{\beta^2}{v'^2 - v_y^2} + \frac{\gamma^2}{v'^2 - v_z^2} \right) - \left(\frac{\alpha^2}{v''^2 - v_x^2} + \frac{\beta^2}{v''^2 - v_y^2} + \frac{\gamma^2}{v''^2 - v_z^2} \right) \right] \quad (\text{B.38})$$

Les deux termes entre parenthèses sont nuls puisqu'ils représentent les éléments composant une équation de Fresnel.

On a donc $\vec{D}' \cdot \vec{D}'' = 0$: les deux orientations \vec{D}' et \vec{D}'' sont perpendiculaires. Il en résulte que pour une orientation donnée du plan d'onde, il existe dans ce plan deux vibrations rectilignes \vec{D}' et \vec{D}'' orthogonales. Les directions privilégiées \vec{D}' et \vec{D}'' conservent donc des vibrations se propageant sans déformation. A ces deux vibrations correspondent deux indices n' et n'' différents, et par conséquent deux vitesses de propagation $v' = \frac{c}{n'}$ et $v'' = \frac{c}{n''}$ différentes. A l'exception de ces deux vibrations dont nous venons d'établir l'existence, toute autre vibration rectiligne se déforme au cours de sa propagation [166].

B.5 Ellipsoïde des indices

Il est possible de construire géométriquement les deux vecteurs propres de polarisation linéaire \vec{D}' et \vec{D}'' , en introduisant l'ellipsoïde des indices. A partir des relations (B.30), (B.31) et (B.32), on obtient :

$$\alpha D_x = (v_x^2 - v^2) D_x \frac{\mu}{\vec{s} \cdot \vec{E}}, \quad \beta D_y = (v_y^2 - v^2) D_y \frac{\mu}{\vec{s} \cdot \vec{E}}, \quad \gamma D_z = (v_z^2 - v^2) D_z \frac{\mu}{\vec{s} \cdot \vec{E}}, \quad (\text{B.39})$$

donc la condition $\vec{s} \cdot \vec{D} = 0$ s'écrit :

$$(v_x^2 - v^2) D_x^2 + (v_y^2 - v^2) D_y^2 + (v_z^2 - v^2) D_z^2 = 0, \quad (\text{B.40})$$

soit, après simplification :

$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = \frac{D^2}{n^2}. \quad (\text{B.41})$$

Soit x , y et z les coordonnées d'un point N dans le repère propre $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, tel que le vecteur \overrightarrow{ON} ait pour longueur l'indice n . Cette dernière relation s'exprime alors à l'aide des composantes du vecteur \overrightarrow{ON} sous la forme :

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (\text{B.42})$$

C'est l'équation d'une surface ellipsoïdale, dite ellipsoïde des indices.

L'ellipsoïde des indices et les différents vecteurs électromagnétiques apparaissent sur la figure B.2. L'ellipsoïde des indices permet de déterminer les orientations des vecteurs \vec{D}' et \vec{D}'' , liés aux deux ondes qui se propagent dans le milieu anisotrope [166]. \vec{s} étant la direction de propagation de l'onde, les vecteurs \vec{D}' et \vec{D}'' appartiennent au plan d'onde (P) coupant l'ellipsoïde des indices selon l'ellipse (e) . Ces états propres sont rectilignes et orthogonaux. Il a été montré que les directions \vec{D}' et \vec{D}'' sont les directions des axes de cette ellipse (e) [166, 167]. Les indices correspondants sont égaux aux demi-longueurs des axes de l'ellipse (e) . Lorsque la direction de la vibration d'une onde plane est selon l'un des deux axes de l'ellipse (e) , l'onde se propage sans déformation. Dans le cas où deux indices sont égaux, par exemple $n_x = n_y$, l'ellipsoïde est de révolution. C'est le cas particulier d'un milieu uniaxe.

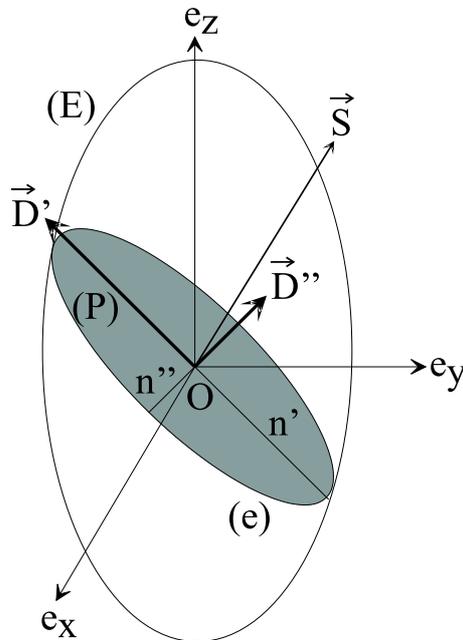


FIG. B.2: Ellipsoïde des indices.

B.6 Surface des indices et axes optiques d'un milieu anisotrope biaxe

Soit x , y et z les coordonnées d'un point N dans le repère $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, tel que le vecteur \overrightarrow{ON} ait pour longueur l'indice n et pour cosinus directeurs α , β et γ :

$$x = \alpha n, \quad y = \beta n, \quad z = \gamma n, \quad (\text{B.43})$$

avec $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ et $x^2 + y^2 + z^2 = n^2$. L'équation aux indices (B.35) se réécrit en fonction des coordonnées du vecteur \overrightarrow{ON} :

$$(n_x^2 x^2 + n_y^2 y^2 + n_z^2 z^2)(x^2 + y^2 + z^2) - n_x^2 x^2 (n_y^2 + n_z^2) - n_y^2 y^2 (n_z^2 + n_x^2) - n_z^2 z^2 (n_x^2 + n_y^2) + n_x^2 n_y^2 n_z^2 = 0 \quad (\text{B.44})$$

C'est l'équation de la surface des indices.

L'étude analytique de la surface des indices montre que c'est une surface à deux nappes, symétrique par rapport aux trois plans de coordonnées. En effet, cherchons les points de cette surface situés sur les axes de coordonnées. Les points sur l'axe (O, \vec{e}_x) correspondent à $\beta = 0$, $\gamma = 0$ et les solutions de l'équation aux indices sont alors n_y et n_z . Les points sur l'axe (O, \vec{e}_y) correspondent à $\alpha = 0$, $\gamma = 0$ et les solutions de l'équation aux indices sont n_x et n_z . Pour les points sur l'axe (O, \vec{e}_z) , les solutions de cette équation sont n_x et n_y . Chaque direction de l'axe de coordonnées perce ainsi la surface des indices en deux points dont les distances à l'origine sont les indices principaux correspondant aux deux autres axes (figure B.3).

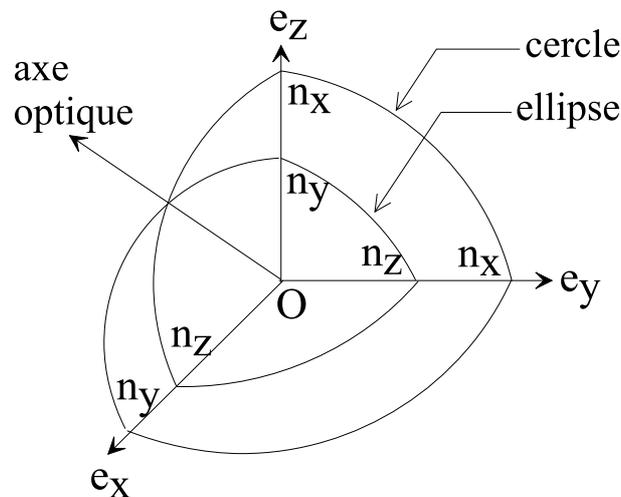


FIG. B.3: Représentation de la surfaces des indices.

Cherchons maintenant l'intersection de la surface des indices avec les plans de coordonnées $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$, $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_z)$ et $(O, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, Pour chacun de ces plans, on a respectivement $\gamma = 0$, $\beta = 0$ et $\alpha = 0$. L'équation aux indices (B.35) se décompose ainsi en deux équations : une équation d'un cercle et une équation d'une ellipse.

- Pour le plan $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$: $x^2 + y^2 = n_z^2$ et $\frac{x^2}{n_y^2} + \frac{y^2}{n_x^2} = 1$
- Pour le plan $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_z)$: $x^2 + z^2 = n_y^2$ et $\frac{x^2}{n_z^2} + \frac{z^2}{n_x^2} = 1$
- Pour le plan $(O, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$: $y^2 + z^2 = n_x^2$ et $\frac{y^2}{n_z^2} + \frac{z^2}{n_y^2} = 1$

L'intersection de la surface des indices avec un des plans de symétrie se compose d'un cercle, dont le rayon est égal à l'indice principal correspondant à l'axe normal au plan considéré et d'une ellipse, dont chacun des demi-axes est égal à l'indice principal de la direction de l'autre demi-axe.

Les axes optiques sont déterminés en traçant les intersections de la surface des indices sur le plan où les deux nappes se coupent. Les intersections des deux nappes définissent avec l'origine deux directions particulières appelées axes optiques. Sur la figure B.4, on a tracé la surface des indices à deux dimensions, les deux directions (OA) et (OA') sont les axes optiques. Lorsque la propagation a lieu suivant la direction d'un axe optique, l'indice n'a qu'une seule valeur : les deux directions privilégiées \vec{D}' et \vec{D}'' se propagent avec des vitesses égales et puisque la vibration n'introduit aucune différence de phase entre \vec{D}' et \vec{D}'' , une vibration quelconque \vec{D} se propage sans altération. Il en résulte que l'état de polarisation initial d'une onde lumineuse dont la normale au plan d'onde coïncide avec un axe optique, est conservé au cours de sa propagation.

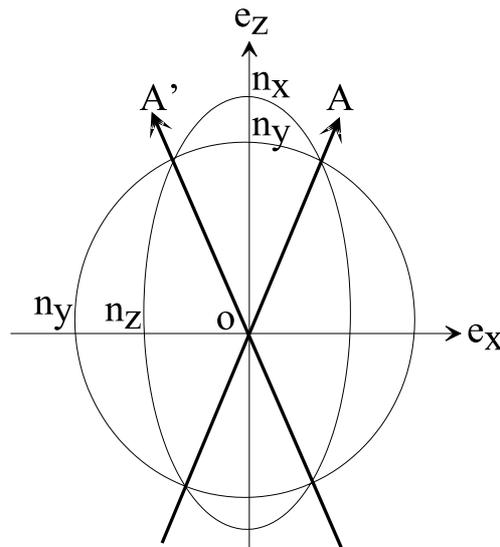


FIG. B.4: Surface des indices à deux dimensions.

B.7 Propagation d'une onde dans un milieu anisotrope uniaxe

B.7.1 Indices d'un milieu uniaxe

Le milieu uniaxe est un milieu anisotrope dont deux des trois indices principaux sont égaux [167]. Supposons les axes choisis de façon que ce soit les deux indices correspondant aux axes (O, \vec{e}_x) et (O, \vec{e}_y) , c'est-à-dire $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$. La direction (O, \vec{e}_z) s'appelle l'axe optique. On pose pour un milieu uniaxe dont l'axe optique a pour direction l'axe (O, \vec{e}_z) :

$$v_x = v_y = v_o, \quad v_z = v_e \quad \text{et} \quad n_x = n_y = n_o = \frac{c}{v_o}, \quad n_z = n_e = \frac{c}{v_e}. \quad (\text{B.45})$$

Les indices principaux n_o et n_e sont respectivement appelés indice ordinaire et indice extraordinaire principaux.

Suivant que l'indice ordinaire n_o est plus petit ou plus grand que l'indice extraordinaire n_e on dira que le milieu est positif ou négatif. Les biréfringences des matériaux sont en général faibles et les plus fortes atteignent quelques dixièmes. On parle de milieu négatif lorsque $n_e - n_o < 0$. L'exemple typique est la calcite (CaCO_3) avec, pour la longueur d'onde $\lambda = 589,3 \text{ nm}$, des indices valant [167] : $n_o = 1,658$ et $n_e = 1,486$. On parle de milieux positifs lorsque $n_e - n_o > 0$. L'exemple typique est le quartz (SiO_2) avec, pour la longueur d'onde $\lambda = 589,3 \text{ nm}$, des indices valant [167] : $n_o = 1,544$ et $n_e = 1,553$.

B.7.2 Ellipsoïde des indices d'un milieu uniaxe

L'ellipsoïde des indices d'un milieu uniaxe vérifie l'équation (B.42) qui devient dans ce cas :

$$\frac{x^2 + y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1. \quad (\text{B.46})$$

Sur la figure B.5, on a représenté l'ellipsoïde des indices d'un milieu uniaxe. Il est de révolution autour de l'axe (O, \vec{e}_z) . Les deux vibrations orthogonales qui se propagent sans déformation dans le milieu uniaxe sont :

- la vibration ordinaire perpendiculaire à l'axe optique caractérisée par l'état de polarisation \vec{D}_o , elle se propage suivant les mêmes lois que dans un milieu isotrope d'indice égal à l'indice ordinaire n_o .
- la vibration extraordinaire caractérisée par l'état de polarisation \vec{D}_e , l'indice qui lui correspond est l'indice extraordinaire $n_e(\theta)$. La valeur de cet indice dépend de la direction du plan d'onde, elle varie entre les valeurs des indices principaux ordinaire n_o et extraordinaire n_e .

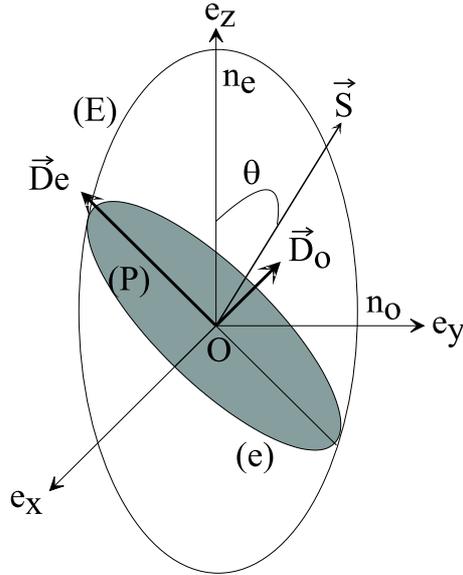


FIG. B.5: Ellipsoïde des indices dans un milieu anisotrope uniaxe.

B.7.3 Equation de Fresnel dans un milieu uniaxe

L'équation de Fresnel (B.34) s'écrit dans ce cas :

$$(v^2 - v_o^2) [(s_x^2 + s_y^2)(v^2 - v_e^2) + s_z^2(v^2 - v_o^2)] = 0. \quad (\text{B.47})$$

Si θ est l'angle que fait le vecteur de propagation \vec{s} (s_x, s_y, s_z) avec la direction de l'axe optique \vec{e}_z , on aura :

$$s_x^2 + s_y^2 = \sin^2 \theta \text{ et } s_z^2 = \cos^2 \theta. \quad (\text{B.48})$$

L'équation de Fresnel (B.47) prend donc la forme :

$$(v^2 - v_o^2) [(v^2 - v_e^2) \sin^2 \theta + (v^2 - v_o^2) \cos^2 \theta] = 0. \quad (\text{B.49})$$

Deux solutions en v^2 sont possibles pour cette équation :

$$v^2 = v_o^2 \text{ et } v^2 = v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta. \quad (\text{B.50})$$

On détermine ainsi l'indice de réfraction du milieu pour l'onde ordinaire : $n = n_o$, et pour pour l'onde extraordinaire :

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (\text{B.51})$$

B.8 Résumé

Nous avons dans ce chapitre rappelé les fondements de la propagation d'une onde plane dans un milieu anisotrope. Il est plus pratique dans un tel milieu de raisonner sur le déplacement électrique \vec{D} plutôt que sur le champ électrique \vec{E} . Il existe en effet, pour une direction de propagation donnée dans un milieu anisotrope, deux polarisations linéaires du vecteur déplacement électrique \vec{D} associées à deux indices de réfraction différents, orthogonales entre elles. Ce sont les seules ondes qui se propagent sans déformation. Les vitesses de propagation des ondes et les indices correspondant sont donnés, soit par la résolution de l'équation de Fresnel, soit en utilisant l'ellipsoïde des indices. Dans le cas particulier des milieux uniaxes, il existe un indice ordinaire indépendant de la direction de propagation et un indice extraordinaire dépendant de cette direction.

Annexe C

Spectrométrie de rétrodiffusion d'ions Rutherford

Cette technique repose sur le bombardement de l'échantillon par des ions légers d'énergie relativement élevée (de l'ordre du MeV). La rétrodiffusion Rutherford d'ions légers est une méthode d'analyse quantitative basée sur la diffusion élastique d'ions incidents par les atomes de la cible lorsqu'ils interagissent de manière coulombienne avec les noyaux atomiques de la cible [168]. L'énergie des ions diffusés est caractéristique de l'atome cible. Un autre effet intervient dans la réponse RBS d'un matériau : la perte d'énergie de l'ion diffusé sur son parcours avant et après diffusion. Cette caractéristique nous renseigne sur la localisation en profondeur des éléments diffuseurs de l'échantillon. Cette technique est indépendante des liaisons chimiques et elle permet une détermination quantitative précise de la composition d'un matériau dans les régions proches de sa surface ($\approx 1 \mu\text{m}$) [78, 87].

C.1 Interaction coulombienne entre deux particules

Lorsqu'un matériau est bombardé par un faisceau de haute énergie, la majorité des particules incidentes se retrouve implantée en profondeur (quelques dizaines de μm) dans le matériau. Cependant, une certaine fraction entre en collision directement avec les atomes de la cible au voisinage de la surface ($\approx 1 \mu\text{m}$). Cette collision peut être traitée comme un choc élastique en utilisant la mécanique classique. Considérons un ion projectile (par exemple He^+), de masse m , d'énergie incidente E_0 qui interagit avec un atome «cible» au repos de l'échantillon, de masse M ($M > m$), de numéro atomique Z [169, 170]. Le projectile est alors rétrodiffusé, avec une énergie E_d suivant un angle θ par rapport à sa direction incidente (figure C.1).

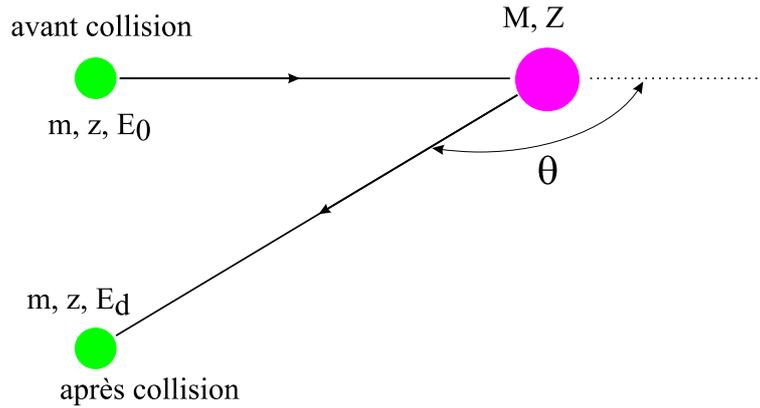


FIG. C.1: Représentation schématique de la collision.

L'énergie E_d de l'ion rétrodiffusé peut être mesurée et comparée à l'énergie initiale E_0 de l'ion incident. Le rapport de ces deux énergies définit le facteur cinématique K :

$$K = \frac{E_d}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta} + m \cos \theta}{M + m} \right)^2, \quad (\text{C.1})$$

où θ est l'angle de rétrodiffusion. Connaissant la masse m et l'énergie E_0 de la particule incidente, ainsi que l'angle de rétrodiffusion θ , il est possible de déterminer la masse M de l'atome cible grâce à la mesure de E_d .

Dans le cas où la diffusion est une diffusion élastique d'ions légers sur des atomes lourds, on peut admettre que l'interaction est coulombienne (diffusion de Rutherford), et la section efficace de diffusion sur l'élément cible α est donnée par :

$$\sigma_\alpha(E_0, \theta) = \frac{z^2 Z^2 e^4 \left[\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2} \right]^2}{4E_0^2 \sin^4 \theta \left[1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}}. \quad (\text{C.2})$$

On remarque que $\sigma_\alpha(E_0, \theta)$ est inversement proportionnel à E_0^2 , on a donc intérêt à travailler à basse énergie. Il y a toutefois une limite car à basse énergie, l'interaction n'est plus coulombienne par suite de l'effet d'écran des couches électroniques et la relation précédente n'est plus valable. Cependant, la section efficace reste proportionnelle à z^2 , donc la sensibilité sera meilleure pour les ions lourds que pour les ions légers.

La RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie des ions qui sont rétrodiffusés après interaction avec les atomes de la cible. Pour une géométrie donnée de détecteur (généralement, le détecteur fait un angle fixe avec la direction du faisceau incident : $\theta = 160^\circ$)

et connaissant l'énergie des ions incidents (généralement, E_0 de l'ordre de 2 MeV) (figure C.2), nous avons accès à la masse des atomes cibles [87].

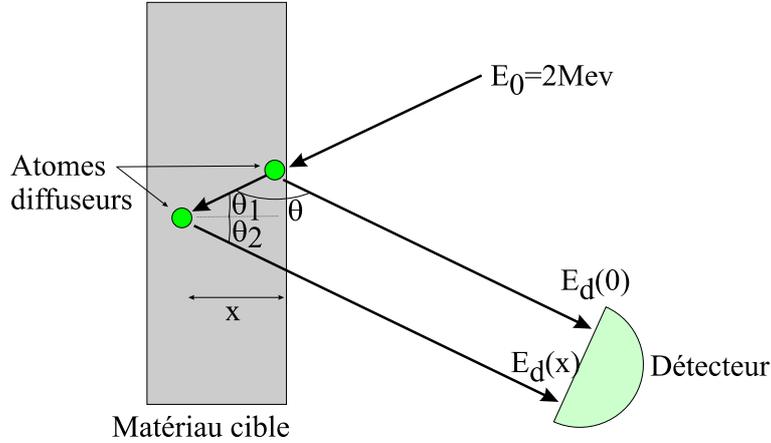


FIG. C.2: Schéma de principe de la rétrodiffusion Rutherford d'ions He^+ . Le détecteur fait généralement un angle $\theta = 160^\circ$ avec le faisceau incident.

C.2 Perte d'énergie des ions

Un deuxième principe intervient dans l'exploitation des spectres expérimentaux : la perte d'énergie des ions dans la matière, lorsqu'ils traversent l'échantillon. Les fonctions de perte d'énergie $\Delta E(x, E_0)$ pour des ions traversant un solide sont définies par l'intégration du pouvoir d'arrêt $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{x, E_0}$ sur la profondeur de l'échantillon :

$$\Delta E(x, E_0) = \int \left. \frac{dE}{dx} \right|_{x, E_0} dx. \quad (\text{C.3})$$

D'une manière générale, le pouvoir d'arrêt de l'échantillon dépend de la composition et de la profondeur x de l'échantillon, ainsi que de l'énergie des ions incidents (dans l'approximation de l'énergie de surface). Ils sont tabulés pour les éléments du tableau périodique.

On considère deux atomes cibles (figure C.2), l'un à la surface de l'échantillon, l'autre situé à la profondeur x . On note θ_1 l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon et θ_2 l'angle entre le faisceau rétrodiffusé et la normale à la surface de l'échantillon. La différence d'énergie entre un ion He^+ rétrodiffusé en surface et un ion rétrodiffusé à la profondeur x s'écrit : $\Delta E(x) = E_d(0) - E_d(x)$. Il s'agit de l'énergie perdue par les ions incidents dans le matériau en parcourant les distances :

- $d_{in} = \frac{x}{\cos \theta_1}$ de la surface de l'échantillon jusqu'à l'atome situé à la profondeur x , ce qui correspond à une perte d'énergie ΔE_{in} ;

– $d_{out} = \frac{x}{\cos \theta_2}$ de l'atome à la surface de l'échantillon, ce qui correspond à une perte d'énergie ΔE_{out} .

On suppose que l'échantillon étudié est suffisamment mince pour considérer que le pouvoir d'arrêt ne dépend pas de la profondeur x et on le note : $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{x,E_j} = N\varepsilon(E_j)$ où N désigne la densité atomique de l'échantillon (atomes/cm³) et $\varepsilon(E_j)$ la section efficace d'arrêt à l'énergie E_j . Alors, dans l'approximation d'énergie de surface, on peut écrire les facteurs de perte d'énergie ΔE_{in} et ΔE_{out} :

$$\Delta E_{in} = \int N\varepsilon(E_0)dx = N\varepsilon(E_0)d_{in} \quad \text{et} \quad \Delta E_{out} = N\varepsilon(K E_0)d_{out}. \quad (\text{C.4})$$

L'énergie E des ions incidents au moment où ils atteignent l'atome cible s'écrit :

$$E = E_0 - \Delta E_{in}. \quad (\text{C.5})$$

Ces ions sont ensuite rétrodiffusés et traversent à nouveau l'échantillon pour enfin parvenir au détecteur. Leur énergie est notée $E_d(x)$ et vaut :

$$E_d(x) = K E - \Delta E_{out} = K E_0 - K \Delta E_{in} - \Delta E_{out}. \quad (\text{C.6})$$

Pour un angle de diffusion θ donné, la perte d'énergie dans le matériau, à la profondeur x , vaut :

$$\Delta E(x) = E_d(0) - E_d(x) = K E_0 - (K E_0 - K \Delta E_{in} - \Delta E_{out}), \quad (\text{C.7})$$

c'est-à-dire :

$$\Delta E(x) = N x \left[\frac{K\varepsilon(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon(K E_0)}{\cos \theta_2} \right] = [S(E_0)] x. \quad (\text{C.8})$$

On nomme $[S(E_0)]$ facteur de perte d'énergie pour des ions d'énergie incidente E_0 . Il dépend de l'énergie des ions incidents, de la géométrie de l'appareil RBS, de l'épaisseur x de matériau cible traversé et des sections efficaces d'arrêt des éléments de la cible.

C.3 Allure générale des spectres RBS

L'appareillage RBS détecte les ions rétrodiffusés et les classe par canal d'énergie. Cela signifie que le canal n° i contient le nombre d'ions rétrodiffusés ayant une énergie comprise entre $E_{1,i}$ et $E_{2,i} = E_{1,i} - c$, où c est la largeur énergétique d'un canal. On peut associer un ensemble de canaux à un élément, la largeur énergétique c correspondant à une épaisseur de matériau traversée τ_i , comme illustré sur la figure C.3.

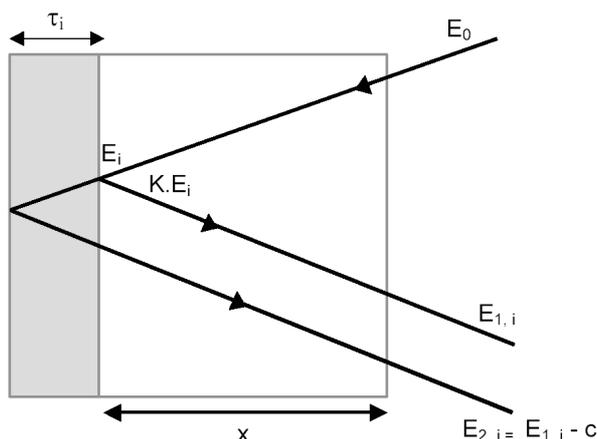


FIG. C.3: Principe de détection par canal énergétique de largeur en énergie c , qui correspond à une épaisseur de matériau τ_i . E_i , $K.E_i$ sont les énergies des ions incidents et diffusés à la profondeur x dans le matériau [87].

Les spectres de RBS ont des allures très différentes suivant le type d'échantillon cible, en particulier en fonction de son épaisseur. Prenons l'exemple d'une cible homogène composée de deux éléments A et B , de stoechiométrie moyenne $A_m B_n$, comme l'illustre la figure C.4. Si l'épaisseur de l'échantillon est très petite (quelques couches atomiques), inférieure à la résolution du système, alors on observe des pics de détection, centrés sur l'énergie $E_\alpha = K_\alpha E_0$ des ions diffusés par l'élément α de la cible. Si l'échantillon est mince, d'épaisseur supérieure à la résolution du système de détection de l'appareil, alors on visualise des plateaux. Enfin, si la cible est épaisse, la largeur des plateaux est telle qu'ils se recouvrent [87].

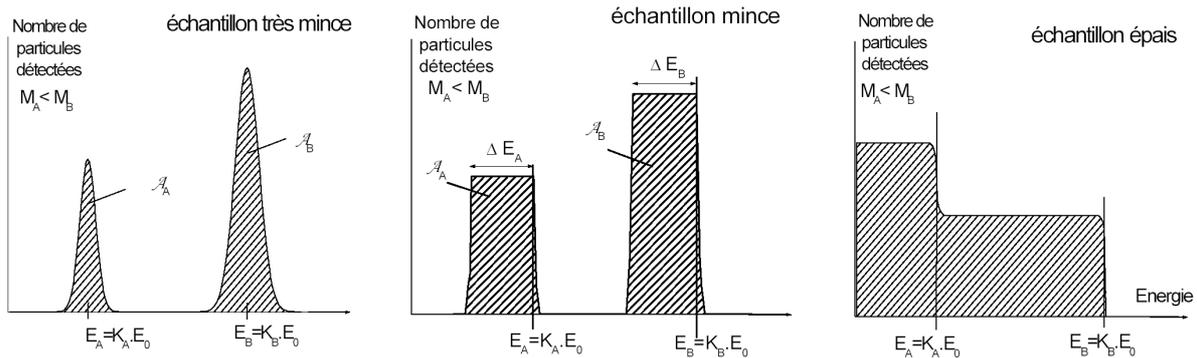


FIG. C.4: Allure des spectres RBS pour une cible composite $A_m B_n$ suivant son épaisseur. Dans cette représentation, l'élément B est pris plus lourd que l'élément A ($M_A < M_B$). A_A et A_B désignent les surfaces des pics du spectre [87].

Lorsque la cible est composée d'un film mince composé de deux éléments A et B , de stoechiométrie moyenne $A_m B_n$ déposé sur un substrat composé de l'élément C , on obtient des profils RBS du type de ceux de la figure C.5. Si le substrat est lourd, on obtient un profil du type de celui de gauche : un fond continu lié au substrat auquel s'ajoutent des plateaux correspondant aux éléments du film mince. Si au contraire la masse du matériau composant le substrat est plus faible que celles du dépôt, alors le spectre de détection des ions diffusés par l'échantillon présente des plateaux pour chaque élément de l'échantillon (substrat et dépôt).

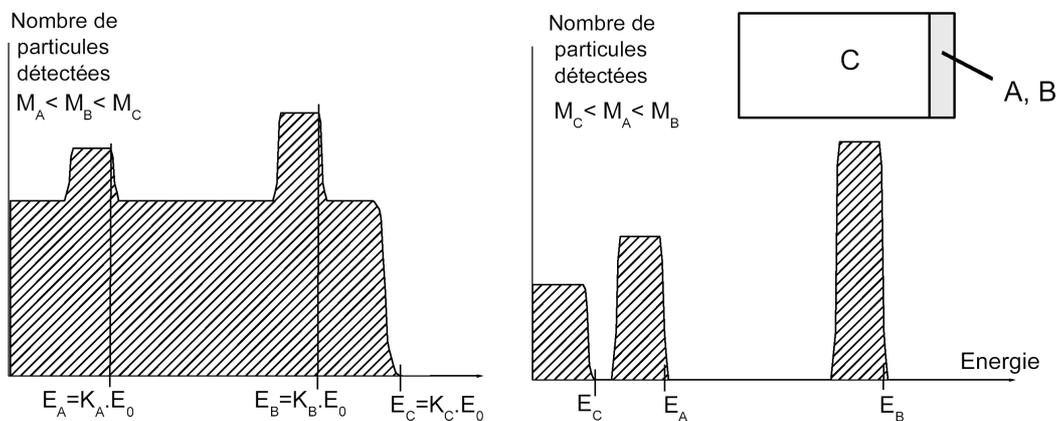


FIG. C.5: Allure des spectres RBS pour une cible composée d'un dépôt du mélange $A_m B_n$ sur un substrat C . L'élément B est pris plus lourd que l'élément A ($M_A < M_B$). Sur la figure de gauche, la masse de l'élément C est plus grande que les autres ($M_A < M_B < M_C$). Sur la figure de droite, la masse de l'élément C est plus petite que les autres ($M_C < M_A < M_B$) [87].

Les informations extraites des spectres RBS permettent d'accéder aux masses atomiques, aux concentrations élémentaires des constituants, à la stoechiométrie de la cible en fonction de la profondeur [78] ainsi qu'aux épaisseurs équivalentes de chaque élé-

ment dans l'échantillon [87]. Les différentes exploitations que l'on peut faire des spectres RBS sont basées sur le comptage du nombre d'ions rétrodiffusés par canal d'énergie. Le nombre de particules rétrodiffusées dQ_d sous l'angle solide $d\Omega$ par l'élément α , de densité atomique N_α (atomes/cm³) de la cible d'épaisseur totale e s'écrit :

$$dQ_d = \frac{d\sigma_\alpha}{d\Omega} d\Omega N_\alpha e Q. \quad (\text{C.9})$$

Q est le nombre de particules incidentes et $\frac{d\sigma_\alpha}{d\Omega}$ la section efficace de diffusion des ions incidents pour le matériau α sous l'angle solide $d\Omega$. Ainsi la densité d'atomes par unité de surface N_α de l'élément α est donnée par [78] :

$$N_\alpha = \frac{A_\alpha \cos \theta_1}{Q \Omega \frac{d\sigma_\alpha}{d\Omega}(E_0, \theta)}, \quad (\text{C.10})$$

où A_α est l'aire du pic pour Q ions incidents, Ω est l'angle solide de détection, θ_1 est l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et $\frac{d\sigma_\alpha}{d\Omega}(E_0, \theta)$ la section efficace différentielle.

Annexe D

L'ellipsomètre à polariseur et analyseur tournants : une innovation expérimentale

Dans le cadre de l'ellipsométrie généralisée, une mesure sur des instruments à un élément tournant conduit à une série de 2 ou 4 coefficients de Fourier. Afin de caractériser des échantillons anisotropes complexes, il est nécessaire, à partir de ces coefficients de Fourier, d'extraire les angles ellipsométriques généralisés. Ce sont en effet ces grandeurs qui caractérisent directement un échantillon et que l'on calcule dans le processus de modélisation. Pour cela, un grand nombre de mesures dans des configurations différentes est nécessaire. De plus les angles ellipsométriques généralisés déterminés de cette manière ne sont pas le résultat direct de la mesure mais d'un processus de régression non-linéaire qui peut aboutir à des résultats biaisés.

Nous avons vu que l'ellipsomètre PRPSE peut fournir les paramètres ellipsométriques généralisés à partir de différentes mesures effectuées pour différentes positions des éléments fixes du montage. Partant du constat qu'il est nécessaire d'effectuer plusieurs mesures pour différentes positions de l'analyseur, l'idée a été avancée d'effectuer non pas un balayage de positions discrètes de l'analyseur mais un balayage en continu sur l'ensemble des positions de l'analyseur, c'est-à-dire de faire tourner l'analyseur simultanément au polariseur. On se retrouve alors dans une configuration avec polariseur fixe, polariseur tournant et analyseur tournant qui introduit une modulation supplémentaire de l'intensité lumineuse, c'est-à-dire une mesure plus complète avec des harmoniques supplémentaires au signal mesuré. Dans ce chapitre, nous étudions en détail les possibilités de ce montage ainsi que sa mise en pratique. Ce montage constitue une méthode de mesure inédite qui permet d'accéder directement sans approximation ni ajustement numérique aux angles ellipsométriques généralisés.

D.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est montré sur la figure D.1. Il reste le même que celui de l'ellipsométrie conventionnelle, l'analyseur étant cette fois-ci également tournant. Les différents éléments du montage ; le polariseur fixe, le polariseur tournant, l'échantillon et l'analyseur tournant sont caractérisés par leur matrice de Jones notée respectivement $\{Pol(P)\}$, $\{Pol(P_t)\}$, $\{Ech\}$ et $\{Pol(A_t)\}$, P , P_t et A_t étant les angles que fait l'axe de transmission des éléments polarisant par rapport au plan d'incidence. Ces matrices s'écrivent :

$$\{Pol(\theta)\} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{bmatrix}, \quad \{Ech\} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \quad (D.1)$$

On note de plus ω_A et ω_P les fréquences de rotation de l'analyseur et du polariseur tournant telles que $A_t = \omega_A t$ et $P_t = \omega_P t$

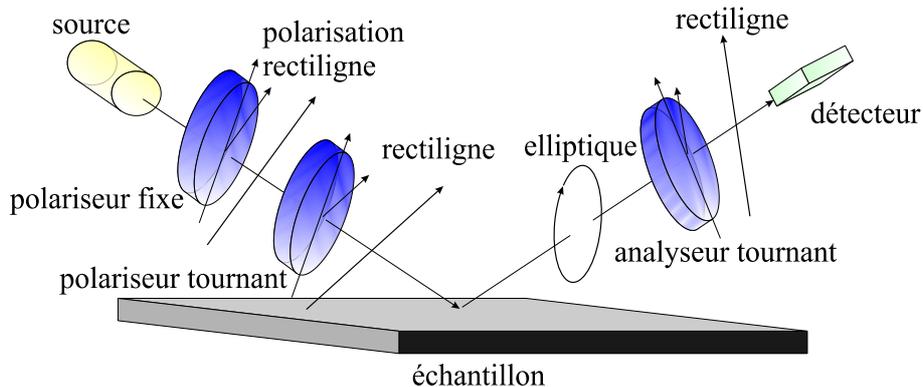


FIG. D.1: Ellipsomètre à polariseur et analyseur tournant

D.2 Expression du flux lumineux

La faisceau source passe successivement par le polariseur fixe et par le polariseur tournant ; il est ensuite réfléchi par l'échantillon puis il passe finalement par l'analyseur tournant avant d'être focalisé vers le dispositif de détection. Le vecteur champ électrique \vec{E}^e défini par ses composantes E_p^e et E_s^e en sortie du dispositif est donné par la relation matricielle suivante :

$$\vec{E}^e = \{Pol(A_t)\} \cdot \{Ech\} \cdot \{Pol(P_t)\} \cdot \{Pol(P)\} \cdot \vec{E}^i \quad (D.2)$$

avec $\vec{E}^i = \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix}$, $\vec{E}^e = \begin{bmatrix} E_p^e \\ E_s^e \end{bmatrix}$ représentant respectivement les vecteurs de Jones des champs électriques incidents et émergents du dispositif.

La lumière issue de la lampe est complètement dépolarisée. Le champ électrique incident ne possède donc pas d'expression sous forme de vecteur de Jones. Le champ électrique en sortie du polariseur fixe est cependant lui polarisé et s'exprime, à une constante de proportionnalité près, sous la forme :

$$\{Pol(P)\} \cdot \vec{E}^i = \begin{bmatrix} \cos P \\ \sin P \end{bmatrix}. \quad (D.3)$$

L'intensité lumineuse en sortie du dispositif est obtenue en prenant le module au carré du champ électrique ainsi obtenu en sortie de l'analyseur tournant. En introduisant les paramètres normalisés de la matrice de Jones

$$\frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{pp} e^{i\Delta_{pp}}, \quad \frac{r_{ps}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{ps} e^{i\Delta_{ps}}, \quad \frac{r_{sp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{sp} e^{i\Delta_{sp}}, \quad (D.4)$$

on montre, à l'aide de logiciels de calcul formel, en choisissant judicieusement la méthode de développement, que l'intensité lumineuse se met sous la forme :

$$\begin{aligned} I(t) = I_0 [& a_0 + a_1 \cos 2\omega_A t + b_1 \sin 2\omega_A t \\ & + a_2 \cos 2\omega_P t + b_2 \sin 2\omega_P t \\ & + a_3 \cos 4\omega_P t + b_3 \sin 4\omega_P t \\ & + a_4 \cos(2\omega_P t + 2\omega_A t) + b_4 \sin(2\omega_P t + 2\omega_A t) \\ & + a_5 \cos(2\omega_P t - 2\omega_A t) + b_5 \sin(2\omega_P t - 2\omega_A t) \\ & + a_6 \cos(4\omega_P t + 2\omega_A t) + b_6 \sin(4\omega_P t + 2\omega_A t) \\ & + a_7 \cos(4\omega_P t - 2\omega_A t) + b_7 \sin(4\omega_P t - 2\omega_A t)]. \end{aligned} \quad (D.5)$$

$I_0 a_0$ représente l'intensité moyenne de la lumière incidente sur le photomultiplicateur. On montre également que les différents coefficients de ce développement s'écrivent sous la forme :

$$a_i = a_{i0} + a_{i1} \cos 2P + a_{i2} \sin 2P, \quad b_i = b_{i0} + b_{i1} \cos 2P + b_{i2} \sin 2P, \quad (D.6)$$

avec

$$a_{00} = 1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 \Psi_{sp} \quad (D.7)$$

$$a_{01} = 0,5 [-1 + \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (D.8)$$

$$a_{02} = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \quad (D.9)$$

$$a_{10} = -1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.10})$$

$$a_{11} = 0,5 [1 + \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (\text{D.11})$$

$$a_{12} = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) - \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \quad (\text{D.12})$$

$$b_{10} = 2 [\tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) + \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps}] \quad (\text{D.13})$$

$$b_{11} = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) - \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} \quad (\text{D.14})$$

$$b_{12} = \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) + \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} \quad (\text{D.15})$$

$$a_{20} = -1 + \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.16})$$

$$a_{21} = 1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.17})$$

$$a_{22} = 0 \quad (\text{D.18})$$

$$b_{20} = 2 [\tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp}] \quad (\text{D.19})$$

$$b_{21} = 0 \quad (\text{D.20})$$

$$b_{22} = 1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.21})$$

$$a_{30} = 0 \quad (\text{D.22})$$

$$a_{31} = 0,5 [-1 + \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (\text{D.23})$$

$$a_{32} = -\tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) - \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \quad (\text{D.24})$$

$$b_{30} = 0 \quad (\text{D.25})$$

$$b_{31} = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \quad (\text{D.26})$$

$$b_{32} = 0,5 [-1 + \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{ps} + \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (\text{D.27})$$

$$a_{40} = 0,5 [1 + \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp}] \\ - \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} - \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.28})$$

$$a_{41} = 0,5 [-1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (\text{D.29})$$

$$a_{42} = -\tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) - \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} \quad (\text{D.30})$$

$$b_{40} = -\tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} - \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.31})$$

$$b_{41} = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} \quad (\text{D.32})$$

$$b_{42} = 0,5 [-1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (\text{D.33})$$

$$a_{50} = 0,5 [1 + \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp}] \\ + \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.34})$$

$$a_{51} = 0,5 [-1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (\text{D.35})$$

$$a_{52} = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) + \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} \quad (\text{D.36})$$

$$b_{50} = \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} - \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) - \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \quad (D.37)$$

$$b_{51} = -\tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) - \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} \quad (D.38)$$

$$b_{52} = 0,5 [-1 + \tan^2 \Psi_{pp} + \tan^2 \Psi_{ps} - \tan^2 \Psi_{sp}] \quad (D.39)$$

$$a_{60} = 0 \quad (D.40)$$

$$a_{61} = 0,5 [0,5 + 0,5 \tan^2 \Psi_{pp} - 0,5 \tan^2 \Psi_{ps} - 0,5 \tan^2 \Psi_{sp} \\ - \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} - \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})] \quad (D.41)$$

$$a_{62} = 0,5 [\tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} + \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ - \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) - \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp})] \quad (D.42)$$

$$b_{60} = 0 \quad (D.43)$$

$$b_{61} = 0,5 [-\tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} - \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp})] \quad (D.44)$$

$$b_{62} = 0,5 [0,5 + 0,5 \tan^2 \Psi_{pp} - 0,5 \tan^2 \Psi_{ps} - 0,5 \tan^2 \Psi_{sp} \\ - \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} - \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})] \quad (D.45)$$

$$a_{70} = 0 \quad (D.46)$$

$$a_{71} = 0,5 [0,5 + 0,5 \tan^2 \Psi_{pp} - 0,5 \tan^2 \Psi_{ps} - 0,5 \tan^2 \Psi_{sp} \\ + \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})] \quad (D.47)$$

$$a_{72} = 0,5 [-\tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} + \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ - \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp})] \quad (D.48)$$

$$b_{70} = 0 \quad (D.49)$$

$$b_{71} = 0,5 [\tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} - \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) - \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp})] \quad (D.50)$$

$$b_{72} = 0,5 [0,5 + 0,5 \tan^2 \Psi_{pp} - 0,5 \tan^2 \Psi_{ps} - 0,5 \tan^2 \Psi_{sp} + \\ \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})] \quad (D.51)$$

On remarque donc que les différentes composantes de l'intensité lumineuse sont riches d'information sur les paramètres ellipsométriques de l'échantillon. Un choix judicieux des fréquences de rotation des deux éléments tournants permet de correctement différencier tous ces coefficients. Si on prend $\omega_P = 1,5\omega_A$, en notant plus simplement $\omega_A = \omega$, on obtient la correspondance :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\omega_A \\ 2\omega_P \\ 4\omega_P \\ 2\omega_P + 2\omega_A \\ 2\omega_P - 2\omega_A \\ 4\omega_P + 2\omega_A \\ 4\omega_P - 2\omega_A \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2\omega \\ 3\omega \\ 6\omega \\ 5\omega \\ 1\omega \\ 8\omega \\ 4\omega \end{array} \right. \quad (\text{D.52})$$

L'intensité lumineuse a alors pour expression :

$$\begin{aligned} I(t) = I_0 [& a_0 + a_{1c} \cos \omega t + a_{1s} \sin \omega t \\ & + a_{2c} \cos 2\omega t + a_{2s} \sin 2\omega t \\ & + a_{3c} \cos 3\omega t + a_{3s} \sin 3\omega t \\ & + a_{4c} \cos 4\omega t + a_{4s} \sin 4\omega t \\ & + a_{5c} \cos 5\omega t + a_{5s} \sin 5\omega t \\ & + a_{6c} \cos 6\omega t + a_{6s} \sin 6\omega t \\ & + a_{8c} \cos 8\omega t + a_{8s} \sin 8\omega t] \end{aligned} \quad (\text{D.53})$$

Si on s'intéresse de plus à la position particulière $P = 0$ que nous avons choisissons pour nos mesures, les coefficients deviennent :

$$a_0 = 0,5 + 1,5 \tan^2 \Psi_{pp} + 0,5 \tan^2 \Psi_{ps} + 1,5 \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.54})$$

$$a_{1c} = \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{sp} + \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.55})$$

$$\begin{aligned} a_{1s} = & -\tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ & + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) - 2 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \end{aligned} \quad (\text{D.56})$$

$$a_{2c} = -0,5 + 1,5 \tan^2 \Psi_{pp} + 0,5 \tan^2 \Psi_{ps} - 1,5 \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.57})$$

$$a_{2s} = \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} + 3 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.58})$$

$$a_{3c} = 2 \tan^2 \Psi_{pp} + 2 \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.59})$$

$$a_{3s} = 2 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + 2 \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \quad (\text{D.60})$$

$$\begin{aligned} a_{4c} = & 0,25 + 0,25 \tan^2 \Psi_{pp} - 0,25 \tan^2 \Psi_{ps} - 0,25 \tan^2 \Psi_{sp} \\ & + 0,5 \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + 0,5 \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \end{aligned} \quad (\text{D.61})$$

$$\begin{aligned} a_{4s} = & 0,5 \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} - 0,5 \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ & + 0,5 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) - 0,5 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \end{aligned} \quad (\text{D.62})$$

$$a_{5c} = \tan^2 \Psi_{pp} - \tan^2 \Psi_{sp} - \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} - \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.63})$$

$$a_{5s} = -\tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + 2 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.64})$$

$$a_{6c} = -0,5 + 0,5 \tan^2 \Psi_{pp} - 0,5 \tan^2 \Psi_{ps} + 0,5 \tan^2 \Psi_{sp} \quad (\text{D.65})$$

$$a_{6s} = \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} + \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) \quad (\text{D.66})$$

$$a_{8c} = 0,25 + 0,25 \tan^2 \Psi_{pp} - 0,25 \tan^2 \Psi_{ps} - 0,25 \tan^2 \Psi_{sp} - 0,5 \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} - 0,5 \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.67})$$

$$a_{8s} = -0,5 \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} - 0,5 \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} + 0,5 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) + 0,5 \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.68})$$

On obtient ainsi le développement en série de Fourier de l'intensité lumineuse incidente sur le système de détection. Les coefficients de Fourier dépendent des différents paramètres de l'échantillon anisotrope. Le but de la mesure sera de déterminer ces coefficients de Fourier qu'il faut inverser pour obtenir les paramètres ellipsométriques généralisés. Les méthodes que nous avons choisies pour cela sont exposées dans la suite. Nous nous plaçons dans la suite de ce document dans le cas de figure $\omega_P = 1, 5\omega_A = 1, 5\omega$, dans la position $P = 0$.

D.3 Extraction des paramètres ellipsométriques généralisés

L'ellipsomètre à polariseur et analyseur tournant permet donc de mesurer une série de quinze coefficients dépendant des paramètres ellipsométriques généralisés de l'échantillon anisotrope. Il faut alors maintenant inverser ce système de coefficients pour obtenir les paramètres de l'échantillon. Posons les variables suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = \tan^2 \Psi_{pp} \\ x_2 = \tan^2 \Psi_{ps} \\ x_3 = \tan^2 \Psi_{sp} \\ x_4 = \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} \\ x_5 = \tan \Psi_{ps} \cos \Delta_{ps} \\ x_6 = \tan \Psi_{sp} \cos \Delta_{sp} \\ x_7 = \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \\ x_8 = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) \\ x_9 = \tan \Psi_{pp} \tan \Psi_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) \end{array} \right. \quad (\text{D.69})$$

L'ensemble des coefficients de Fourier donne ainsi un système d'équations linéaires en $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9$. On ne change rien à l'ensemble des solutions de ce système si, à une ligne donnée, on ajoute une combinaison linéaire des autres lignes. Afin de mettre en évidence l'éventuelle dépendance mutuelle des coefficients, on propose le système équivalent suivant de 15 équations :

$$a_0 + a_{2c} = 3x_1 + x_2 \quad (\text{D.70})$$

$$a_{4c} + a_{6c} + a_{8c} = x_1 - x_2 \quad (\text{D.71})$$

$$0,5a_{3c} = x_1 + x_3 \quad (\text{D.72})$$

$$0,5a_{1c} + 0,5a_{5c} = x_1 - x_3 \quad (\text{D.73})$$

$$a_0 - a_{2c} = 1 + 3x_3 \quad (\text{D.74})$$

$$-a_{4c} + a_{6c} - a_{8c} = -1 + x_3 \quad (\text{D.75})$$

$$0,5a_{1c} - 0,5a_{5c} = x_4 + x_7 \quad (\text{D.76})$$

$$a_{4c} - a_{8c} = x_4 + x_7 \quad (\text{D.77})$$

$$a_{4s} - a_{8s} = x_5 - x_8 \quad (\text{D.78})$$

$$a_{2s} = x_5 + 3x_8 \quad (\text{D.79})$$

$$0,5a_{1s} - 0,5a_{5s} = -2x_8 \quad (\text{D.80})$$

$$a_{4s} + a_{8s} = -x_6 + x_9 \quad (\text{D.81})$$

$$0,5a_{1s} + 0,5a_{5s} = -x_6 + x_9 \quad (\text{D.82})$$

$$0,5a_{3s} = x_6 + x_9 \quad (\text{D.83})$$

$$a_{6s} = x_6 + x_9 \quad (\text{D.84})$$

Ce nouvel arrangement des coefficients de Fourier fait apparaître un certain nombre de dépendance entre ces différents coefficients. Certaines combinaisons linéaires de coefficients sont redondantes avec d'autres, si bien que tous les coefficients ne sont pas directement utiles. A l'aide uniquement des relations (D.71), (D.73), (D.75), (D.78), (D.80), (D.81), (D.84), on extrait

$$x_1 = 1 + 0.5a_{1c} - a_{4c} + 0.5a_{5c} + a_{6c} - a_{8c} \quad (\text{D.85})$$

$$x_2 = 1 + 0.5a_{1c} - 2a_{4c} + 0.5a_{5c} - 2a_{8c} \quad (\text{D.86})$$

$$x_3 = 1 - a_{4c} + a_{6c} - a_{8c} \quad (\text{D.87})$$

$$x_5 = a_{4s} + 0.25a_{5s} - 0.25a_{1s} - a_{8s} \quad (\text{D.88})$$

$$x_6 = -0.5a_{4s} + 0.5a_{6s} - 0.5a_{8s} \quad (\text{D.89})$$

$$x_8 = 0.25a_{5s} - 0.25a_{1s} \quad (\text{D.90})$$

$$x_9 = 0.5a_{4s} + 0.5a_{6s} + 0.5a_{8s} \quad (\text{D.91})$$

On en déduit :

$$\tan \Psi_{pp} = \sqrt{x_1} \quad (\text{D.92})$$

$$\tan \Psi_{ps} = \sqrt{x_2} \quad (\text{D.93})$$

$$\tan \Psi_{sp} = \sqrt{x_3} \quad (\text{D.94})$$

$$\cos \Delta_{ps} = \frac{x_5}{\sqrt{x_2}} \quad (\text{D.95})$$

$$\cos \Delta_{sp} = \frac{x_6}{\sqrt{x_3}} \quad (\text{D.96})$$

$$\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) = \frac{x_8}{\sqrt{x_1 x_3}} \quad (\text{D.97})$$

$$\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps}) = \frac{x_9}{\sqrt{x_1 x_2}} \quad (\text{D.98})$$

On peut remarquer que parmi tous les paramètres qu'il est possible ainsi d'extraire ne figure pas directement le paramètre $\cos \Delta_{pp}$. On peut néanmoins déterminer ce paramètre en utilisant les paramètres $\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp})$ et $\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps})$. On montre après quelques calculs trigonométriques que $\cos \Delta_{pp}$ est donnée sans ambiguïté par :

$$\cos \Delta_{pp} = \frac{1}{2} \frac{\cos^2 \Delta_{sp} + \cos^2(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) - \cos^2 \Delta_{ps} - \cos^2(\Delta_{pp} - \Delta_{ps})}{\cos \Delta_{sp} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp}) - \cos \Delta_{ps} \cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps})} \quad (\text{D.99})$$

On peut ensuite utiliser la relation

$$a_{4c} - a_{8c} = x_4 + x_7 \quad (\text{D.100})$$

soit, réécrite sous son autre forme :

$$a_{4c} - a_{8c} = \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp} + \tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp} \cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) \quad (\text{D.101})$$

pour déterminer le paramètre $\cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})$ par :

$$\cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp}) = \frac{a_{4c} - a_{8c} - \tan \Psi_{pp} \cos \Delta_{pp}}{\tan \Psi_{ps} \tan \Psi_{sp}} \quad (\text{D.102})$$

Il est donc possible à partir de l'expression théorique des coefficients de Fourier du flux lumineux d'extraire les paramètres ellipsométrique généralisé d'un échantillon anisotrope. Cependant en pratique nous n'avons pas accès à ces coefficients théoriques. La grandeur mesurée a en réalité pour expression :

$$\begin{aligned}
 I(t) = & \alpha_0 + \alpha_{1c} \cos \omega t + \alpha_{1s} \sin \omega t \\
 & + \alpha_{2c} \cos 2\omega t + \alpha_{2s} \sin 2\omega t \\
 & + \alpha_{3c} \cos 3\omega t + \alpha_{3s} \sin 3\omega t \\
 & + \alpha_{4c} \cos 4\omega t + \alpha_{4s} \sin 4\omega t \\
 & + \alpha_{5c} \cos 5\omega t + \alpha_{5s} \sin 5\omega t \\
 & + \alpha_{6c} \cos 6\omega t + \alpha_{6s} \sin 6\omega t \\
 & + \alpha_{8c} \cos 8\omega t + \alpha_{8s} \sin 8\omega t
 \end{aligned} \tag{D.103}$$

où $\alpha_k = G.I_0.a_k$ ($k=0, 1c, 1s, 2c, 2s, 3c, 3s, 4c, 4s, 5c, 5s, 6c, 6s$), $I_0 a_0$ étant l'intensité lumineuse moyenne en sortie de l'analyseur et G le gain de la chaîne de détection. C'est la série des coefficients α_k et non a_k que nous mesurons effectivement. En remarquant cependant que

$$0.25(\alpha_0 - \alpha_{2c} + 3\alpha_{4c} - 3\alpha_{6c} + 3\alpha_{8c}) = G.I_0, \tag{D.104}$$

les coefficients a_k peuvent être obtenus en effectuant la substitution :

$$a_k = \frac{4\alpha_k}{\alpha_0 - \alpha_{2c} + 3\alpha_{4c} - 3\alpha_{6c} + 3\alpha_{8c}} \tag{D.105}$$

Il est donc possible d'extraire, à partir d'une mesure, les paramètres : $\tan \Psi_{pp}$, $\tan \Psi_{ps}$, $\tan \Psi_{sp}$, $\cos \Delta_{pp}$, $\cos \Delta_{ps}$, $\cos \Delta_{sp}$, $\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps})$, $\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp})$, $\cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})$. On a ainsi accès à l'ensemble des paramètres ellipsométriques généralisés de l'échantillon anisotrope, aux signes près sur les angles de phase Δ qui ne peuvent être déterminés puisqu'on n'utilise que des éléments polarisant, sans compensateurs.

D.4 Mesure des coefficients de Fourier

Voyons maintenant comment, à partir du signal lumineux modulé en sortie du dispositif optique, déterminer les coefficients de Fourier. Le signal lumineux en sortie du dispositif optique est acheminé par une fibre optique vers l'entrée d'un monochromateur puis vers un photomultiplicateur. Le photomultiplicateur transforme, par effet photoélectrique, le signal lumineux en signal électrique. On recueille à l'anode du photomultiplicateur un nombre d'électrons proportionnel au nombre de photons incidents. Les photons sont sources d'impulsions électriques qui sont mises en forme par une électronique de prétraitement puis comptabilisées par une carte de comptage électronique. Le signal en entrée du système de comptage est proportionnel au signal lumineux et a donc la forme donnée par la relation (D.103), soit

$$I(t) = \alpha_0 + \sum_k \alpha_{kc} \cos(k\omega t) + \alpha_{ks} \sin(k\omega t) \tag{D.106}$$

où $k = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8\}$.

Le comptage consiste à intégrer ce signal pendant des durées successives de un trente-deuxième de la période fondamentale T de ce signal. On obtient ainsi les coefficients S_j tels que

$$S_j = \int_{(j-1)\frac{T}{32}}^{j\frac{T}{32}} I(t)dt, \quad j = \{1 \dots 16\} \quad (\text{D.107})$$

Il est possible de cumuler un certain nombre de mesures de ces coefficients pendant plusieurs tours de l'analyseurs. Cette opération est réalisée au moyen de deux compteurs alternativement bloqués en phase de lecture et en phase de comptage, l'un étant lu pendant que l'autre compte, à une cadence de $16f$ où f représente la fréquence fondamentale du signal électrique à mesurer. Le calcul du coefficient S_j conduit à

$$S_j = \alpha_0 \frac{T}{32} + \sum_k \frac{T}{k\pi} \sin k \frac{\pi}{32} \left(\alpha_{kc} \cos k\pi \frac{2j-1}{32} + \alpha_{ks} \sin k\pi \frac{2j-1}{32} \right). \quad (\text{D.108})$$

D.4.1 Première approche d'inversion

Puisque nous avons 15 inconnues à déterminer, en supposant que toutes les équations données par l'expression des coefficients S_j soient linéairement indépendantes, 15 équations sont nécessaires. Cependant, en raison de la symétrie du signal intégré, on préfère utiliser 16 coefficients S_j , correspondant à une demi-période. On introduit alors un coefficient supplémentaire, comme le propose Collins [56], par exemple a_{7c} , de manière à porter à seize le nombre d'inconnues et pour lequel on doit trouver une valeur nulle. Il ne reste alors plus qu'à inverser le système matriciel suivant :

$$S = \Gamma.A \quad (\text{D.109})$$

où $S = \{S_1, S_2, \dots, S_{15}, S_{16}\}^T$, $A = \{a_0, a_{1c}, a_{1s}, a_{2c}, a_{2s}, \dots, a_{6c}, a_{6s}, a_{7c}, a_{8c}, a_{8s}\}^T$ et Γ la matrice définie par ses coefficients :

$$\gamma_{m,1} = \frac{T}{32} \quad (\text{D.110})$$

$$\gamma_{m,n} = \frac{T}{n\pi} \sin \left((n-1) \frac{\pi}{32} \right) \cos \left((n-1) \pi \frac{2m-1}{32} \right) \quad \text{si } n = 2 \dots 9 \quad (\text{D.111})$$

$$\gamma_{m,n} = \frac{T}{n\pi} \sin \left((n-9) \frac{\pi}{32} \right) \sin \left((n-9) \pi \frac{2m-1}{32} \right) \quad \text{si } n = 10 \dots 16 \quad (\text{D.112})$$

pour $m = \{1 \dots 16\}$. Le calcul numérique du déterminant de cette matrice donne une valeur non-nulle, ce qui indique que cette matrice est inversible. Cette inversion est effectuée numériquement pour obtenir le vecteur des coefficients de Fourier A à partir de celui des

coefficients S_j par :

$$A = \Gamma^{-1}.S \quad (\text{D.113})$$

Nous avons en fait constaté que cette solution n'était pas satisfaisante en pratique. Elle ne fonctionne correctement que dans le cas théorique et elle est très sensible au bruit de mesure, si bien que le moindre écart sur les valeurs mesurées par rapport aux valeurs théoriques conduit à de fortes erreurs sur les coefficients de Fourier. Ceci est dû au fait que, dans cette inversion arithmétique, les différentes composantes spectrales peuvent être traitées avec des poids très inégaux.

D.4.2 Deuxième approche d'inversion

Nous avons donc mis au point une autre méthode de détermination des coefficients de Fourier à partir de l'intégration du signal électrique en sortie du dispositif. Elle est basée sur les propriétés de symétrie du signal analysé. On utilise cette fois-ci une période complète du signal et non plus une demi-période. Cette nouvelle méthode d'inversion est le fruit de différentes remarques que nous exposons maintenant.

Dans la somme

$$P_j = S_j + S_{16+j}, \quad j = 1 \dots 16, \quad (\text{D.114})$$

toutes les contributions des harmoniques impaires sont éliminées, il ne reste que les contributions des harmoniques paires. Dans la différence

$$I_j = S_j - S_{16+j}, \quad j = 1 \dots 16, \quad (\text{D.115})$$

toutes les contributions des harmoniques paires sont éliminées, il ne reste que les contributions des harmoniques impaires.

De plus, dans la somme

$$P_j^c = P_j + P_{17-j}, \quad j = 1 \dots 8, \quad (\text{D.116})$$

toutes les contributions des sinus sont éliminées, il ne reste que les contributions des cosinus des harmoniques paires. Dans la différence

$$P_j^s = P_j - P_{17-j}, \quad j = 1 \dots 8, \quad (\text{D.117})$$

toutes les contributions des cosinus sont éliminées, il ne reste que les contributions des

sinus des harmoniques paires. Dans la somme

$$I_j^c = I_j - I_{17-j}, \quad j = 1 \dots 8, \quad (\text{D.118})$$

toutes les contributions des sinus sont éliminées, il ne reste que les contributions des cosinus des harmoniques impaires. Dans la différence

$$I_j^s = I_j + I_{17-j}, \quad j = 1 \dots 8, \quad (\text{D.119})$$

toutes les contributions des cosinus sont éliminées, il ne reste que les contributions des sinus des harmoniques impaires.

On détermine alors les coefficients des cosinus des harmoniques paires par :

$$a_{8c} = \frac{\pi f}{2} (P_1^c - P_2^c - P_3^c + P_4^c + P_5^c - P_6^c - P_7^c + P_8^c), \quad (\text{D.120})$$

$$a_{4c} = \frac{\pi f}{2} (P_1^c + P_2^c - P_3^c - P_4^c - P_5^c - P_6^c + P_7^c + P_8^c), \quad (\text{D.121})$$

$$a_{6c} = \frac{3\pi f}{4\sqrt{2}} (Y_2^c - (\sqrt{2} - 1)Y_1^c), \quad (\text{D.122})$$

$$a_{2c} = \frac{3\pi f}{4\sqrt{2}} (Y_2^c + (\sqrt{2} + 1)Y_1^c), \quad (\text{D.123})$$

avec

$$Y_1^c = P_1^c + P_2^c + P_3^c + P_4^c - P_5^c - P_6^c - P_7^c - P_8^c, \quad (\text{D.124})$$

$$Y_2^c = P_1^c + P_2^c - P_3^c - P_4^c + P_5^c + P_6^c - P_7^c - P_8^c. \quad (\text{D.125})$$

On détermine les coefficients des sinus des harmoniques paires par :

$$a_{8s} = \frac{\pi f}{2} (P_1^s + P_2^s - P_3^s - P_4^s + P_5^s + P_6^s - P_7^s - P_8^s), \quad (\text{D.126})$$

$$a_{4s} = \frac{\pi f}{2} (P_1^s + P_2^s + P_3^s + P_4^s - P_5^s - P_6^s - P_7^s - P_8^s), \quad (\text{D.127})$$

$$a_{6s} = \frac{3\pi f}{4\sqrt{2}} (Y_2^s + (\sqrt{2} - 1)Y_1^s), \quad (\text{D.128})$$

$$a_{2s} = \frac{3\pi f}{4\sqrt{2}} (-Y_2^s + (\sqrt{2} + 1)Y_1^s), \quad (\text{D.129})$$

avec

$$Y_1^s = P_1^s + P_2^s + P_3^s + P_4^s + P_5^s + P_6^s + P_7^s + P_8^s, \quad (\text{D.130})$$

$$Y_2^s = P_1^s + P_2^s - P_3^s - P_4^s - P_5^s - P_6^s + P_7^s + P_8^s. \quad (\text{D.131})$$

La détermination des coefficients de Fourier des harmoniques impaires est légèrement différente. Pour les coefficients des cosinus des harmoniques impaires, on inverse le système formé par les trois quantités :

$$I_1^c + I_2^c + I_3^c + I_4^c + I_5^c + I_6^c + I_7^c + I_8^c, \quad (\text{D.132})$$

$$I_1^c + I_2^c + I_3^c + I_4^c - I_5^c - I_6^c - I_7^c - I_8^c, \quad (\text{D.133})$$

$$I_1^c + I_2^c - I_3^c - I_4^c + I_5^c + I_6^c - I_7^c - I_8^c, \quad (\text{D.134})$$

à trois inconnues a_{1c} , a_{3c} et a_{5c} . Pour les coefficients des sinus des harmoniques impaires, on inverse le système formé par les trois quantités :

$$I_1^s + I_2^s + I_3^s + I_4^s + I_5^s + I_6^s + I_7^s + I_8^s, \quad (\text{D.135})$$

$$I_1^s + I_2^s + I_3^s + I_4^s - I_5^s - I_6^s - I_7^s - I_8^s, \quad (\text{D.136})$$

$$I_1^s + I_2^s - I_3^s - I_4^s + I_5^s + I_6^s - I_7^s - I_8^s, \quad (\text{D.137})$$

à trois inconnues a_{1s} , a_{3s} et a_{5s} .

La composante continue est déterminée par

$$\alpha_0 = f \sum_{j=1}^{32} S_j \quad (\text{D.138})$$

D.4.3 Résultats

A partir de ces calculs et de la réalisation électronique d'un prototype de l'instrument à deux éléments tournants présenté dans le paragraphe D.6, il a été possible d'effectuer des premières mesures de test de coefficients de Fourier. Ce test a été effectué dans la configuration du montage en ligne, c'est-à-dire sans échantillon, l'échantillon étant pris comme le vide de matrice de Jones diagonale unité. Le signal analysé est alors très simple ; il n'est composé que des harmoniques 1, 2, 3 et 4. Les résultats obtenus sur les amplitudes des différentes harmoniques sont données dans le tableau D.1. On ne s'intéresse qu'aux amplitudes des harmoniques car elles ne dépendent pas de la valeur des angles à l'origine P_0 et A_0 encore indéterminés. Dans ce tableau sont données les valeurs théoriques de ces harmoniques, les valeurs moyennes obtenues sur 30 mesures avec chacune un temps d'intégration de 10 périodes du signal c'est-à-dire 10 tours de l'analyseur ainsi que les déviations standards associées. On constate des erreurs sur les valeurs moyennes pouvant atteindre les 3% avec des déviations standard de l'ordre de 1 à 2%. Ces erreurs sont trop importantes pour pouvoir effectuer des mesures correctes en ellipsométrie généralisée. Il semblerait que ces erreurs soient dûes à deux choses : le décalage en fréquence par rapport

à la théorie (le rapport 1,5 entre les deux fréquences de rotation n'est pas parfaitement respecté) et les fluctuations des moteurs autour de leur fréquence de rotation moyenne. Dans une moindre mesure elles peuvent également être dues à la sensibilité du détecteur à la polarisation, ainsi qu'à une erreur de placement du polariseur fixe. C'est donc sur ces différents éléments que devra porter la suite du projet.

harmonique	valeur théorique	moyenne	déviations standard
A_1	1	1.0036	0.0170
A_2	0.5	0.5371	0.0090
A_3	1	1.0017	0.0048
A_4	0.5	0.4879	0.0098
A_5	0	0.0239	0.0049
A_6	0	0.0130	0.0028
A_8	0	0.0030	0.0012

TAB. D.1: Résultats obtenus sur l'amplitude des harmoniques pour le montage en ligne de l'ellipsomètre à polariseur et analyseur tournants à trois éléments.

D.5 Calibrage

En pratique la position de référence de l'axe mécanique supportant les éléments polarisant n'est pas confondue avec la position de référence de l'axe de transmission de ces éléments. Autrement dit, la position de référence de l'axe des moteurs ne correspond à la position de l'axe de transmission des éléments tournants dans le plan d'incidence. Il faut donc déterminer cette différence de position afin de placer ensuite correctement les éléments. Une procédure de calibrage est donnée dans la référence [69] dans le cas du montage conventionnel à polariseur tournant et analyseur fixe. Elle permet de déterminer la position relative de l'axe de transmission des éléments polarisant par rapport à la référence des moteurs. Cette procédure est utilisée au début de chaque campagne de mesures. Elle est suffisante lorsque seul le polariseur tourne c'est-à-dire lorsque l'ellipsomètre est utilisé dans sa configuration PRPSE conventionnelle. Dans la configuration analyseur et polariseur tournant, le comptage ne commence pas à partir de la position des éléments dans le plan d'incidence mais lorsque l'analyseur passe par sa position de référence mécanique, le polariseur tournant étant dans une position arbitraire. Un décalage en position entre les deux éléments tournants est en effet introduit par la phase d'accélération propre des moteurs. L'axe de transmission du polariseur tournant passe par le plan d'incidence à l'instant $t = t_0$; il est donc en retard à l'origine d'un angle $P_0 = 1,5\omega t_0$. De même l'axe de transmission de l'analyseur tournant passe par le plan d'incidence à l'instant $t = t'_0$;

il est donc en retard à l'origine d'un angle $A_0 = \omega t'_0$. Le signal effectivement mesuré est donc, en se référant aux équations (D.5) et (D.53) :

$$I(t) = \alpha_0 + \sum_{\{n\}} \alpha_{nc} \cos(n\omega t - \varphi_n) + \alpha_{ns} \sin(n\omega t - \varphi_n) \quad (\text{D.139})$$

$$= \alpha_0 + \sum_{\{n\}} \alpha'_{nc} \cos(n\omega t) + \alpha'_{ns} \sin(n\omega t) \quad (\text{D.140})$$

où

$$\alpha'_{nc} = \alpha_{nc} \cos \varphi_n - \alpha_{ns} \sin \varphi_n, \quad (\text{D.141})$$

$$\alpha'_{ns} = \alpha_{nc} \sin \varphi_n + \alpha_{ns} \cos \varphi_n, \quad (\text{D.142})$$

avec $\{n\} = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8\}$ et

$$\varphi_1 = 2P_0 - 2A_0, \quad (\text{D.143})$$

$$\varphi_2 = 2A_0, \quad (\text{D.144})$$

$$\varphi_3 = 2P_0, \quad (\text{D.145})$$

$$\varphi_4 = 4P_0 - 2A_0, \quad (\text{D.146})$$

$$\varphi_5 = 2P_0 + 2A_0, \quad (\text{D.147})$$

$$\varphi_6 = 4P_0, \quad (\text{D.148})$$

$$\varphi_8 = 4P_0 + 2A_0. \quad (\text{D.149})$$

Les coefficients effectivement mesurés sont les coefficients $\alpha'_{nc,ns}$ et non les coefficients $\alpha_{nc,ns}$. Cependant, connaissant ces coefficients $\alpha'_{nc,ns}$ et les phases φ_n , on passe aux $\alpha_{nc,ns}$ par :

$$\alpha_{nc} = \alpha'_{nc} \cos \varphi_n + \alpha'_{ns} \sin \varphi_n \quad (\text{D.150})$$

$$\alpha_{ns} = \alpha'_{ns} \cos \varphi_n - \alpha'_{nc} \sin \varphi_n \quad (\text{D.151})$$

Ceci nécessite néanmoins de connaître les phases φ_n . Elles peuvent être connues approximativement électroniquement par le biais roues codeuses des moteurs. Une détermination plus fine peut ensuite être menée à partir des identités suivantes :

$$a_{3s} = 2a_{6s} \quad (\text{D.152})$$

$$a_{1c} - a_{5c} = 2(a_{4c} - a_{8c}) \quad (\text{D.153})$$

Le calibrage consiste à développer ces deux relations autour des positions estimées de A_0 et P_0 . Notons \widehat{A}_0 et \widehat{P}_0 ces valeurs estimées grâce aux roues codeuses et posons les

différences a_0 et p_0 telles que :

$$A_0 = \widehat{A}_0 + a_0 \quad \text{et} \quad P_0 = \widehat{P}_0 + p_0 \quad (\text{D.154})$$

A partir des relations (D.150) et (D.151), les relations (D.152) et (D.153) peuvent être développées à l'aide d'un développement limité en équations du deuxième degré en a_0 et p_0 :

$$\beta_2 p_0^2 + \beta_1 p_0 + \beta_0 = 0 \quad (\text{D.155})$$

$$\gamma_2 a_0^2 + \gamma_1 a_0 + \gamma_0 = 0 \quad (\text{D.156})$$

avec les coefficients :

$$\beta_2 = 2\alpha'_{3c} \sin 2\widehat{P}_0 - 2\alpha'_{3s} \cos 2\widehat{P}_0 - 16\alpha'_{6c} \sin 4\widehat{P}_0 + 16\alpha'_{6s} \cos 4\widehat{P}_0 \quad (\text{D.157})$$

$$\beta_1 = -2\alpha'_{3c} \cos 2\widehat{P}_0 - 2\alpha'_{3s} \sin 2\widehat{P}_0 + 8\alpha'_{6c} \cos 4\widehat{P}_0 + 8\alpha'_{6s} \sin 4\widehat{P}_0 \quad (\text{D.158})$$

$$\beta_0 = -\alpha'_{3c} \sin 2\widehat{P}_0 + \alpha'_{3s} \cos 2\widehat{P}_0 + 2\alpha'_{6c} \sin 4\widehat{P}_0 - 2\alpha'_{6s} \cos 4\widehat{P}_0 \quad (\text{D.159})$$

$$\begin{aligned} \gamma_2 = & 2\alpha'_{1c} \cos(2P_0 - 2\widehat{A}) + 2\alpha'_{1s} \sin(2P_0 - 2\widehat{A}) \\ & - 4\alpha'_{4c} \cos(4P_0 - 2\widehat{A}) - 4\alpha'_{4s} \sin(4P_0 - 2\widehat{A}) \\ & - 2\alpha'_{5c} \cos(2P_0 + 2\widehat{A}) - 2\alpha'_{5s} \sin(2P_0 + 2\widehat{A}) \\ & + 4\alpha'_{8c} \cos(4P_0 + 2\widehat{A}) + 4\alpha'_{8s} \sin(4P_0 + 2\widehat{A}) \end{aligned} \quad (\text{D.160})$$

$$\begin{aligned} \gamma_1 = & -2\alpha'_{1c} \sin(2P_0 - 2\widehat{A}) + 2\alpha'_{1s} \cos(2P_0 - 2\widehat{A}) \\ & + 4\alpha'_{4c} \sin(4P_0 - 2\widehat{A}) - 4\alpha'_{4s} \cos(4P_0 - 2\widehat{A}) \\ & - 2\alpha'_{5c} \sin(2P_0 + 2\widehat{A}) + 2\alpha'_{5s} \cos(2P_0 + 2\widehat{A}) \\ & + 4\alpha'_{8c} \sin(4P_0 + 2\widehat{A}) - 4\alpha'_{8s} \cos(4P_0 + 2\widehat{A}) \end{aligned} \quad (\text{D.161})$$

$$\begin{aligned} \gamma_0 = & -\alpha'_{1c} \cos(2P_0 - 2\widehat{A}) - \alpha'_{1s} \sin(2P_0 - 2\widehat{A}) \\ & + 2\alpha'_{4c} \cos(4P_0 - 2\widehat{A}) + 2\alpha'_{4s} \sin(4P_0 - 2\widehat{A}) \\ & + \alpha'_{5c} \cos(2P_0 + 2\widehat{A}) + \alpha'_{5s} \sin(2P_0 + 2\widehat{A}) \\ & - 2\alpha'_{8c} \cos(4P_0 + 2\widehat{A}) - 2\alpha'_{8s} \sin(4P_0 + 2\widehat{A}) \end{aligned} \quad (\text{D.162})$$

où les coefficients $\alpha'_{ic,s}$ sont les coefficients effectivement mesurés. Ces équations du deuxième degré donnent deux solutions pour a_0 et p_0 dont nous ne retiendrons que celle proche des valeurs estimées par les roues codeuses. Notons que la valeur ainsi obtenue pour A_0 par cette procédure doit être la même que celle obtenue lors de la procédure standard où seul le polariseur tourne. Notons également que le développement mené ici à partir des relations (D.152) et (D.153) peut être mené avec d'autres relations formées à partir de (D.70) à (D.84).

D.6 Mise en oeuvre

Afin de ne pas perturber le système existant contrôlant l'ellipsomètre dans sa configuration à un élément tournant, l'acquisition du signal a été déportée sur une autre dispositif d'acquisition. La rotation de l'analyseur est réalisée par l'ancien dispositif de contrôle des éléments de l'ellipsomètre par simple modification logicielle.

Afin d'assurer différentes synchronisations, nous utilisons les signaux de la roue codeuse de l'analyseur et du polariseur tournant (256 impulsions logiques par tour) et les signaux top0 ou index (1 impulsion par tour) qui représentent la position de référence électronique de ces éléments tournants. Ces signaux sont amenés depuis les éléments tournants, ils sont filtrés et leurs fronts redressés à l'aide d'un trigger de Schmidt. Il apparaissent, après remise en forme incluant éventuellement une inversion, avec les phases relatives représentées sur la figure D.2.

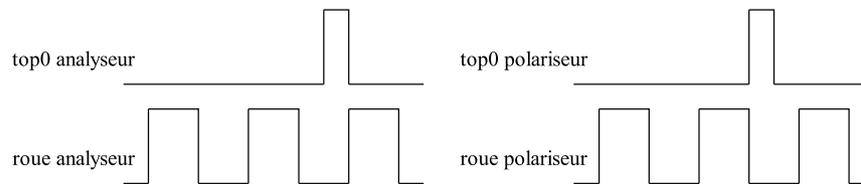


FIG. D.2: Phases relatives des signaux des roues codeuses par rapport aux index de l'analyseur tournant et du polariseur tournant.

Le nouveau dispositif d'acquisition est basé sur l'utilisation d'une carte national instrument PC TIO 10. Celle-ci est composée de dix compteurs répartis en deux blocs de 5. Les compteurs peuvent être utilisés comme compteurs ou comme générateurs de signaux logiques. Chacun des compteurs est caractérisé par un signal «source», entrée des impulsions à compter, un signal «gate» qui permet d'activer ou non la fonction de comptage et un signal «output» de sortie des signaux générés par le compteur. Il est possible de choisir de manière logicielle la source de ces différents signaux (source externe ou source interne à la carte). Pour chaque compteur il faut configurer de manière logicielle la nature de la source, le type de front de comptage et le mode d'utilisation du signal gate et du signal de sortie. L'utilisation que nous faisons de ces compteurs est représentée schématiquement sur la figure D.3 . Sur cette figure est notamment indiquée la configuration d'utilisation de chaque compteur.

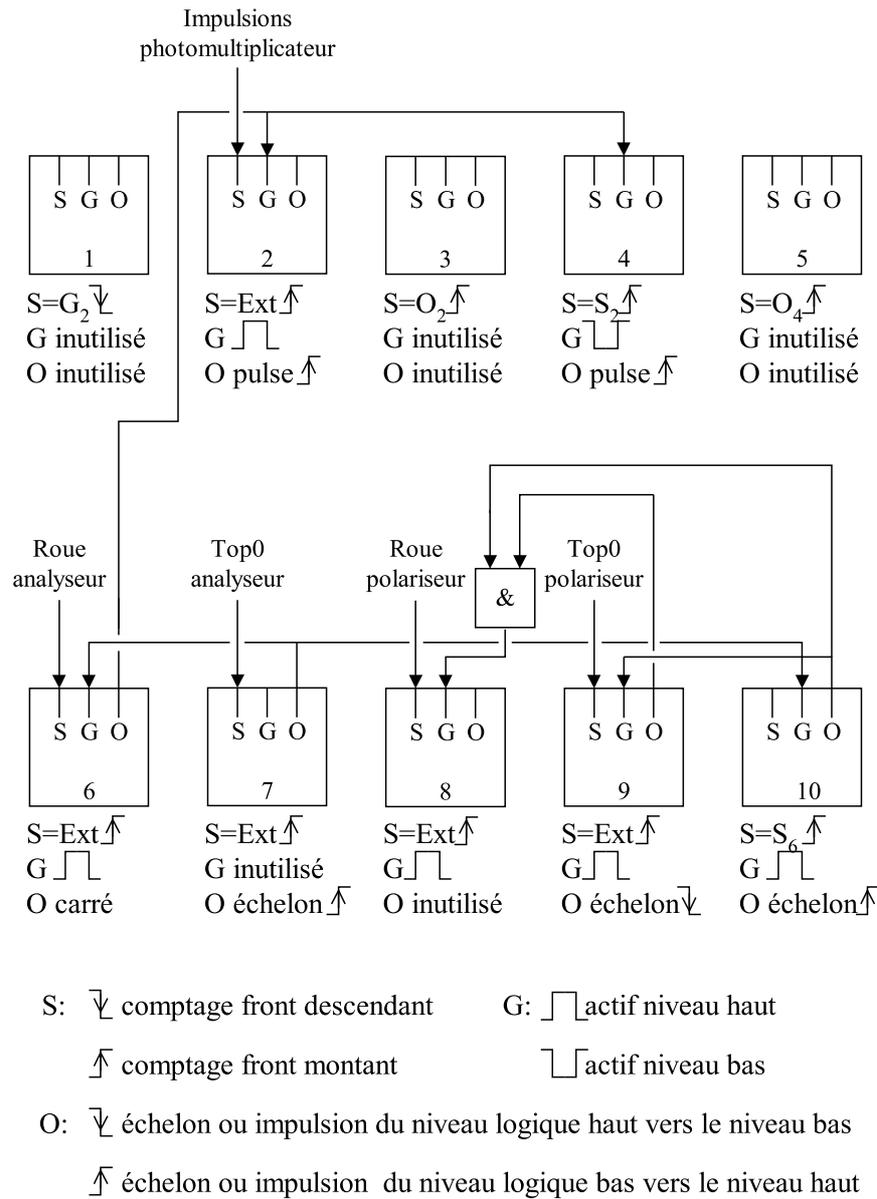


FIG. D.3: Schéma d'utilisation des compteurs de la carte PC TIO 10 pour l'ellipsomètre à trois éléments à polariseur et analyseur tournants.

D.6.1 Principe d'utilisation

Le polariseur tournant tourne continûment. Le déclenchement logiciel d'une mesure entraîne la mise en rotation de l'analyseur et le début des cycles d'acquisition. Plus précisément lorsque l'analyseur commence à tourner on commence à générer un signal T/16, où T est la période du signal électrique analysé en sortie du détecteur de l'ellipsomètre. Ce signal T/16 permet de réaliser l'intégration sur des durées successives de T/32 du signal issu du détecteur. Cette intégration est effectuée à l'aide de deux compteurs, chacun des

deux compteurs étant alternativement (avec la fréquence $T/32$) en phase de comptage tandis que l'autre est lu.

Le début de la génération du signal $T/16$ est déclenché par le premier passage par sa position de référence de l'analyseur tournant, c'est-à-dire lorsque l'impulsion top0 analyseur est émise. Cependant l'analyseur est dans une phase d'accélération pendant quelques tours. On ne retient donc par tri logiciel que le contenu des compteurs lorsque la phase d'accélération est terminée. On définit ainsi le début de la mesure repéré par le début de la génération du signal $T/16$, qui correspond au premier front du signal roue analyseur après le premier top0 analyseur dès sa mise en rotation. Le début de la mesure est à distinguer du début de la mesure effective, qui intervient un certain nombre de tours exacts de l'analyseur après le début de la mesure, après lesquels on suppose la phase d'accélération de l'analyseur terminée. Au début de la mesure effective, l'analyseur tournant est dans une position de référence bien connue mais le polariseur tournant est dans une position arbitraire. Nous avons donc réservé un bloc de compteurs à l'estimation de la position du polariseur tournant au début de la mesure effective.

D.6.2 Compteurs 1 à 5

Les compteurs 1 à 5 assurent la fonction de comptage des impulsions. Plus précisément, les compteurs 2 à 5 comptent effectivement les impulsions venant du photomultiplicateur tandis que le compteur 1 sert au contrôle. Le compteur 3 est concaténé au compteur 2 ; le compteur 5 est concaténé au compteur 4. Pour cela les compteurs 2 et 4 sont utilisés dans un mode où ils sont réinitialisés automatiquement lorsqu'ils atteignent leur valeur maximale en émettant une impulsion qui incrémente les compteurs 3 et 5 respectivement.

Chacun des deux blocs de compteur est alternativement en phase de comptage pendant une durée $T/32$ tandis que l'autre est lu. Le compteur 2 est utilisé avec le signal gate haut. Il est donc actif lorsque le signal $T/16$ est sur sa demi-période de niveau logique haut. Le compteur 4 est utilisé avec le signal gate bas. Il est donc actif lorsque le signal $T/16$ est sur sa demi-période de niveau logique bas.

Un cycle de comptage/lecture comprend la lecture d'un bloc de deux compteurs concaténés, cette phase de lecture ne devant pas durer plus de $T/32$ de manière à lire un compteur figé lorsque l'autre est en train de compter, et la lecture de l'autre bloc de comptage pendant la demi-période $T/32$ suivante. Un cycle de comptage/lecture dure donc $T/16$.

Le compteur 1 a pour source le signal $T/16$. Il est incrémenté de 1 à chaque début de cycle de comptage/lecture. Il compte des fronts descendants car la génération des

signaux T/16 commence par le niveau bas. Il note donc la date, en nombre d'impulsions T/16, à laquelle le compteur 2 commence le comptage. Le contenu du compteur 1 est lu à chaque cycle de lecture/comptage simultanément au contenu des compteurs 1 à 5. La connaissance de cette date permet de vérifier que le cycle de lecture s'est correctement effectué, c'est-à-dire qu'il s'est effectué dans les délais qui lui sont impartis sans déborder sur le cycle suivant. Il permet également d'indiquer dans la phase de lecture quel compteur est en phase de comptage et quel compteur est en phase inactive et donc prêt à être lu.

D.6.3 Compteurs 6 à 10

L'ensemble des compteurs 6 à 10 est divisé en deux blocs. Le premier bloc est constitué du seul compteur 6 : il sert à générer le signal T/16. Le deuxième bloc est constitué des compteurs 8 à 10 : il permet d'estimer le décalage angulaire entre l'analyseur et le polariseur tournant au début de la mesure effective. Ces deux blocs sont contrôlés par le compteur 7 qui permet de fixer le début de la mesure. Celle-ci commence lorsque l'analyseur passe par sa position de référence repérée par une impulsion du signal top0 analyseur, comme montré sur le chronogramme D.4.

Le compteur 6 génère le signal T/16. Il est utilisé en génération de signal carré. Il agit donc comme un diviseur de fréquence du signal roue analyseur. Il est contrôlé par un signal gate émis par le compteur 7. Cette opération permet d'avoir la génération du signal T/16 synchronisé sur le signal top0 analyseur, comme montré sur le chronogramme D.4.

Les compteurs 8 à 10 ainsi que la porte & permettent effectivement de déterminer le décalage angulaire entre analyseur et polariseur tournants au début de la mesure effective. Le compteur 10 permet de synchroniser le début de cette estimation au début de la mesure effective. Il génère un signal contrôlant les compteurs 8 et 9 à la fin de la phase d'accélération de l'analyseur tournant, comme montré sur le chronogramme D.5. Le signal en sortie de la porte & permet d'activer le compteur 8 entre le début de la mesure effective (qui commence au premier front montant du signal roue analyseur après la phase d'accélération) et le moment où le polariseur tournant a terminé son tour en cours et effectué trois tours complets supplémentaires. Le contenu du compteur 8 représente donc le décalage angulaire, en nombre d'impulsions du polariseur tournant, entre le polariseur tournant et l'analyseur tournant majoré des 768 impulsions correspondant aux trois tours supplémentaires du polariseur. Ces trois tours supplémentaires sont inutiles ; ils sont présents par suite d'une limite électronique des compteurs. On obtient donc le décalage entre les deux éléments tournants au début de la mesure effective par ($\{\text{compteur 8}\}-768$).

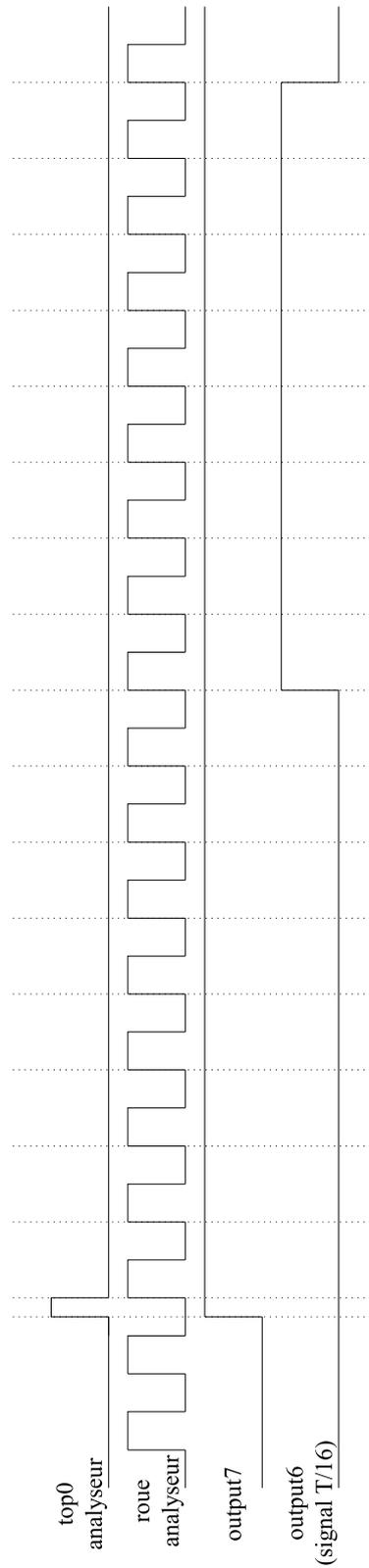


FIG. D.4: Chronogramme des signaux du bloc de comptage responsable de la génération du signal T/16.

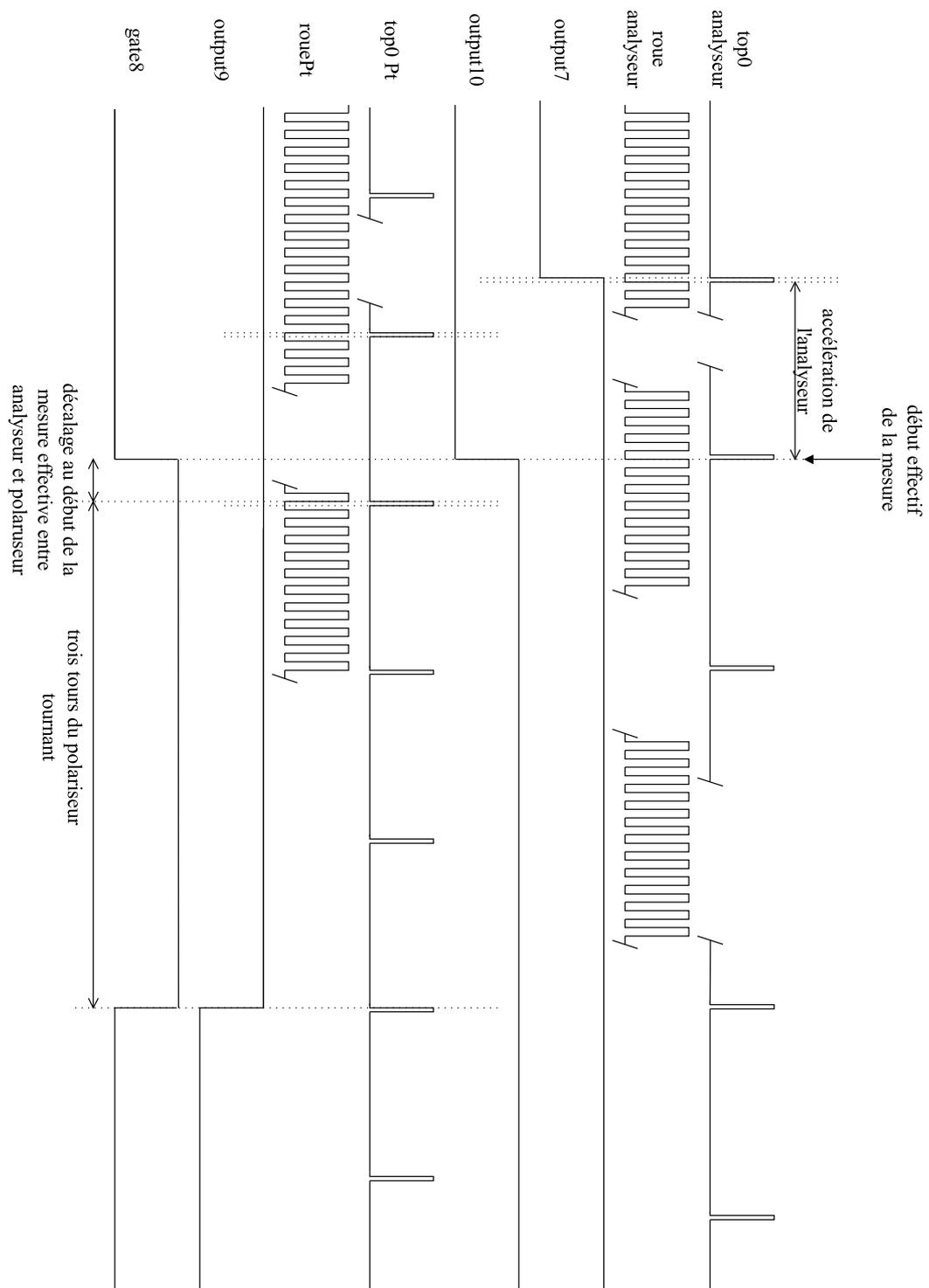


FIG. D.5: Chronogramme des signaux du bloc de comptage du décalage angulaire entre analyseur et polariseur tournants au début de la mesure effective.

D.7 Résumé

L'ellipsomètre à polariseur et analyseur tournants permet de mesurer directement sans faire intervenir d'hypothèses ou de modèles de l'échantillon étudié les paramètres ellipsométriques généralisés : $\tan \Psi_{pp}$, $\tan \Psi_{ps}$, $\tan \Psi_{sp}$, $\cos \Delta_{pp}$, $\cos \Delta_{ps}$, $\cos \Delta_{sp}$. On obtient également les paramètres «secondaires» : $\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{ps})$, $\cos(\Delta_{pp} - \Delta_{sp})$, $\cos(\Delta_{ps} - \Delta_{sp})$. Ceci est rendu possible grâce à l'introduction d'une double modulation de l'intensité lumineuse. En cela il constitue un progrès certain par rapport aux techniques classiques d'ellipsométrie généralisée du type polariseur tournant ou analyseur tournant. Un ellipsomètre à polariseur tournant et analyseur tournant à deux éléments a été proposé dans la littérature dans le seul cadre de l'ellipsométrie conventionnelle et dans un rapport de fréquence différent du nôtre [171, 172]. L'ellipsomètre à polariseur et analyseur tournant est une extension simple de la technologie à polariseur ou analyseur tournant. Un prototype a été réalisé à faible coût avec le seul ajout d'une carte de comptage. Le détail électronique du montage a été donné et validé par différents tests. Une partie de ces premiers tests a néanmoins montré des erreurs de quelques pourcents par rapport à la théorie qui sont trop importantes pour étudier des effets d'anisotropie. La caractérisation et l'identification des sources de bruit et d'erreurs permettraient d'améliorer la mesure.

Ces erreurs sont dues majoritairement aux fluctuations dans le mouvement de rotation des moteurs. La présence de deux moteurs implique deux fois plus de sources de fluctuations sur le signal analysé. La principale difficulté concernant les instruments à double modulation est d'établir une synchronisation et un rapport de fréquence de rotation constant entre les deux moteurs. Une solution consiste à utiliser des moteurs pas à pas commandés par un même créneau d'impulsions divisé aux fréquences correspondantes aux deux moteurs. Ainsi un rapport de fréquences stable est assuré. Cette solution facilite de plus la procédure de calibrage, la phase d'accélération se faisant systématiquement dans un rapport de vitesse constant pour les deux moteurs. Les instruments à double modulation impliquent de manière générale davantage de composants et davantage d'éléments à calibrer et donc davantage de sources d'erreurs. En comparaison, les extensions d'instruments à simple modulation à l'ellipsométrie généralisée présentent l'avantage de la simplicité. La détermination des paramètres ellipsométriques passe néanmoins par plusieurs mesures pour différentes configurations de l'instrument. Il est possible dans ce cas pour chacune de ces différentes mesures de se placer dans les conditions optimales. L'inconvénient de cette approche est qu'elle est indirecte et plus longue.

Annexe E

Détermination des coefficients de Fourier à partir du contenu des compteurs

Cette méthode permet de déterminer les coefficients de la série de Fourier à l'aide des contenus des huit compteurs (S1 à S8). Le signal étant intégré par seizième de période, chacune des sommes peut être calculée à partir de l'expression du signal :

$$\begin{aligned} S1 &= \int_0^{\pi/8} I(P_t) dP_t & S5 &= \int_{\pi/2}^{5\pi/8} I(P_t) dP_t \\ S2 &= \int_{\pi/8}^{\pi/4} I(P_t) dP_t & S6 &= \int_{5\pi/8}^{3\pi/4} I(P_t) dP_t \\ S3 &= \int_{\pi/4}^{3\pi/8} I(P_t) dP_t & S7 &= \int_{3\pi/4}^{7\pi/8} I(P_t) dP_t \\ S4 &= \int_{3\pi/8}^{\pi/2} I(P_t) dP_t & S8 &= \int_{7\pi/8}^{\pi} I(P_t) dP_t \end{aligned}$$

Après calcul, on obtient :

$$S1 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 + \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2c} + \frac{2-\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2s} + \frac{1}{4}\alpha'_{4c} + \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.1})$$

$$S2 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 + \frac{2-\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2c} + \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2s} - \frac{1}{4}\alpha'_{4c} + \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.2})$$

$$S3 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 + \frac{\sqrt{2}-2}{4}\alpha'_{2c} + \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2s} - \frac{1}{4}\alpha'_{4c} - \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.3})$$

$$S4 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 - \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2c} + \frac{2-\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2s} + \frac{1}{4}\alpha'_{4c} - \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.4})$$

$$S5 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 - \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2c} + \frac{\sqrt{2}-2}{4}\alpha'_{2s} + \frac{1}{4}\alpha'_{4c} + \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.5})$$

$$S6 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 + \frac{\sqrt{2}-2}{4}\alpha'_{2c} - \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2s} - \frac{1}{4}\alpha'_{4c} + \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.6})$$

$$S7 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 + \frac{2-\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2c} - \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2s} - \frac{1}{4}\alpha'_{4c} - \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.7})$$

$$S8 = \frac{\pi}{8}\alpha'_0 + \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha'_{2c} + \frac{\sqrt{2}-2}{4}\alpha'_{2s} + \frac{1}{4}\alpha'_{4c} - \frac{1}{4}\alpha'_{4s} \quad (\text{E.8})$$

$$(\text{E.9})$$

Par combinaison des différents S_i , on détermine les coefficients α'_0 , α'_{2c} , α'_{2s} , α'_{4c} et α'_{4s} .

On a donc :

$$\alpha'_0 = \frac{S1 + S2 + S3 + S4 + S5 + S6 + S7 + S8}{\pi} \quad (\text{E.10})$$

$$\alpha'_{2c} = \frac{S1 + S2 - S3 - S4 - S5 - S6 + S7 + S8}{2} \quad (\text{E.11})$$

$$\alpha'_{2s} = \frac{S1 + S2 + S3 + S4 - S5 - S6 - S7 - S8}{2} \quad (\text{E.12})$$

$$\alpha'_{4c} = \frac{S1 - S2 - S3 + S4 + S5 - S6 - S7 + S8}{2} \quad (\text{E.13})$$

$$\alpha'_{4s} = \frac{S1 + S2 - S3 - S4 + S5 + S6 - S7 - S8}{2} \quad (\text{E.14})$$

Bibliographie

- [1] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. Requicha et H. A. Atwater, *Adv. Mater.* **13**, 1501 (2001).
- [2] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn et F. R. Aussenegg, *Opt. Lett.* **23**, 1331 (1998).
- [3] J. R. Krenn, *Nature Mat.* **2**, 210 (2003).
- [4] L. G. Jacobsohn, M. E. Hawley, D. W. Cooke, M. F. Hundley, J. D. Thompson, R. K. Schulze et M. Nastasi, *J. Appl. Phys.* **96**, 4444 (2004).
- [5] O. Cíntora-González, D. Muller, C. Estournès, M. Richard-Plouet, R. Poinsot, J. J. Grob et J. Guille, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **178**, 144 (2001).
- [6] C. D'Orléans, C. Cerruti, C. Estournès, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet et J. P. Stoquert, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **209**, 316 (2003).
- [7] D. H. Kim, J. S. Yang, Y. S. Kim, D. W. Kim, T. W. Noh, S. D. Bu, Y. W. Kim, Y. D. Park, S. J. Pearton, Y. Jo, et J. G. Park, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4574 (2003).
- [8] S. A. M. Tofail, I. Z. Rahman et M. A. Rahman, *Appl. Organometal. Chem.* **15**, 373 (2001).
- [9] G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- [10] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, 1980.
- [11] C. M. Singal et T. P. Das, *Phys. Rev. B* **16**, 5068 (1977).
- [12] S. R. Liu, H. J. Zhai et L. S. Wang, *Phys. Rev. B* **65**, 113401 (2002).
- [13] F. Batallan, I. Rosenman et C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* **11**, 545 (1975).
- [14] G. J. McMullan, D. D. Pilgram et A. Marshall, *Phys. Rev. B* **46**, 3789 (1992).
- [15] J. S. Nelson, C. Y. Fong et C. M. Perlov, *J. App. Phys.* **63**, 3046 (1988).
- [16] J. H. Weaver, E. Colavita, D. W. Lynch et R. Rosei, *Phys. Rev. B* **19**, 3850 (1979).
- [17] J. D. Jackson, *Electrodynamique Classique*, Dunod, 2001.
- [18] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.

- [19] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibitz et M. Vollmer, *Phys. Rev. B* **48**, 18178 (1993).
- [20] E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux et P. Mélinon, *Phys. Rev. B* **62**, 5179 (2000).
- [21] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez et M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5105 (1998).
- [22] P. A. Hervieux et J. Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 197402 (2004).
- [23] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle et M. Broyer, *Phys. Rev. B* **57**, 1963 (1998).
- [24] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux et P. Mélinon, *Phys. Rev. B* **64**, 85407 (2001).
- [25] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, et P. Mélinon, *Phys. Rev. B* **70**, 165409 (2004).
- [26] P. Taneja, P. Ayyub et R. Chandra, *Phys. Rev. B* **65**, 245412 (2002).
- [27] J. M. Gérardy et M. Ausloos, *Phys. Rev. B* **22**, 4950 (1980).
- [28] L. G. Grechko, K. W. Whites, V. N. Pustovit et V. S. Lysenko, *Microelectronics Reliability* **40**, 893 (2000).
- [29] L. Fu, P. B. Macedo et L. Resca, *Phys. Rev. B* **47**, 13818 (1993).
- [30] F. Claro et R. Rojas, *Phys. Rev. B* **43**, 6369 (1991).
- [31] J. M. Gérardy et M. Ausloos, *Phys. Rev. B* **26**, 4703 (1982).
- [32] B. U. Felderhof, G. W. Ford et E. G. D. Cohen, *J. Stat. Phys.* **28**, 135 (1982).
- [33] L. Fu et L. Resca, *Solid State Communications* **104**, 151 (1997).
- [34] R. J. Gehr et R. W. Boyd, *Chem. Mater.* **8**, 1807 (1996).
- [35] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, 1972.
- [36] R. G. Barrera, P. Villaseñor-González, W. L. Mochán, M. del Castillo-Mussot et G. Monsivais, *Phys. Rev. B* **39**, 3522 (1989).
- [37] R. G. Barrera, P. Villaseñor-González, W. L. Mochán et G. Monsivais, *Phys. Rev. B* **41**, 7370 (1990).
- [38] J. M. Gérardy et M. Ausloos, *Phys. Rev. B* **25**, 4204 (1982).
- [39] L. G. Grechko, V. N. Pustovit et K. W. Whites, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1854 (2000).
- [40] J. I. Gittleman et B. Abeles, *Phys. Rev. B* **15**, 3273 (1977).
- [41] A. Spanoudaki et R. Pelster, *Phys. Rev. B* **64**, 64205 (2001).
- [42] S. Huard, *Polarisation de la lumière*, Masson, 1994.

- [43] G. E. Jellison et F. A. Modine, *Appl. Opt.* **36**, 8190 (1997).
- [44] G. E. Jellison Jr., *Thin Solid Films* **313-314**, 33 (1998).
- [45] C. Chen, I. An, G. M. Ferreira, N. J. Podraza, J. A. Zapien et R. W. Collins, *Thin Solid Films* **455-456**, 14 (2004).
- [46] R. M. A. Azzam et N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [47] P. Drude, *Annalen der Physik und Chemie* **268**, 584 (1887).
- [48] P. Drude, *Annalen der Physik und Chemie* **272**, 532 (1889).
- [49] P. Drude, *Annalen der Physik und Chemie* **275**, 481 (1890).
- [50] S. N. Jaspersion et S. E. Schnatterly, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 761 (1969).
- [51] A. Canillas, E. Pascual et B. Drévuillon, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2153 (1993).
- [52] P. S. Hauge et F. H. Dill, *Opt. Commun.* **14**, 431 (1975).
- [53] R. Kleim, L. Kuntzler et A. El Ghemmaz, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 2550 (1994).
- [54] P. S. Hauge, *Surf. Sci.* **56**, 148 (1976).
- [55] D. E. Aspnes et P. S. Hauge, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 949 (1976).
- [56] R. W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 2029 (1990).
- [57] I. An, Y. M. Li, V. Nguyen et R. W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3842 (1992).
- [58] R. W. Stobie, B. Rao et M. J. Dignam, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 25 (1975).
- [59] F. Ferrieu et J. H. Lecat, *Thin Solid Films* **164**, 43 (1988).
- [60] A. El Ghemmaz, *Contribution à l'étude des propriétés optiques des métaux liquides par ellipsométrie spectroscopique*, Thèse de doctorat, Université de Metz, 1996.
- [61] N. Stein, *Couplage des techniques ellipsométriques et électrochimiques pour l'étude de la réactivité de métaux. Application à la croissance de films de sulfate de plomb et d'heptanoate de cuivre*, Thèse de doctorat, Université de Metz, 1997.
- [62] N. Stein, L. Johann, C. Rapin et J. M. Lecuire, *Electrochimica Acta* **43**, 3227 (1998).
- [63] N. Stein, E. Rocca, R. Kleim, J. M. Lecuire et E. McRae, *Electrochimica Acta* **44**, 445 (1998).
- [64] N. Stein, M. Rommelfangen, V. Hody, L. Johann et J. M. Lecuire, *Electrochimica Acta* **47**, 1811 (2002).
- [65] A. En Naciri, *Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de milieux anisotropes. Application à l'étude des propriétés optiques de l'iodure mercurique*, Thèse de doctorat, Université de Metz, 1999.
- [66] A. E. Naciri, L. Johann et R. Kleim, *Appl. Opt.* **38**, 647 (1999).
- [67] A. En Naciri, L. Johann et R. Kleim, *Appl. Opt.* **38**, 4802 (1999).

- [68] A. En Naciri, L. Johann, R. Kleim, M. Sieskind et M. Amann, *Appl. Opt.* **40**, 4519 (2001).
- [69] A. En Naciri, L. Broch, L. Johann et R. Kleim, *Thin Solid Films* **406**, 103 (2002).
- [70] S. Bertucci, A. Pawlowski, N. Nicolas, L. Johann, A. El Ghemmaz, N. Stein et R. Kleim, *Thin Solid Films* **313-314**, 73 (1998).
- [71] S. Bosch et F. Monzonís, *J. Opt. Soc. Am. A* **12**, 1375 (1995).
- [72] F. Abelès, *Ann. Phys.* **5**, 596 (1950).
- [73] F. Abelès, *Ann. Phys.* **5**, 706 (1950).
- [74] J. A. Nelder et R. Mead, *Computer Journal* **7**, 308 (1965).
- [75] D. W. Marquart, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [76] E. Compain, *Conception et réalisation d'un ellipsomètre de Mueller achromatique fonctionnant en temps réel*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 1999.
- [77] O. Cíntora-González, *Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2000.
- [78] C. D'Orléans, *Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2004.
- [79] O. Cíntora-González, D. Muller, C. Estournès, M. Richard-Plouet, R. Poinsot, J. J. Grob et J. Guille, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **178**, 144 (2001).
- [80] C. D'Orléans, C. Cerruti, C. Estournès, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet et J. P. Stoquert, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **209**, 316 (2003).
- [81] C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournès, J. J. Grob, D. Muller, J. L. Guille, M. Richard-Plouet, C. Cerruti et F. Haas, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **216**, 372 (2004).
- [82] C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournès, J. J. Grob, D. Muller, C. Cerruti et F. Haas, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **225**, 154 (2004).
- [83] J. P. Zhao, Z. Y. Chen et J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **119**, 1909 (2003).
- [84] P. Thévenin, *Etude de l'implantation ionique à haute énergie de bore et d'oxygène dans le silicium.*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1991.
- [85] S. Schlutig, *Contribution à l'étude de la pulvérisation et de l'endommagement du dioxyde d'uranium par les ions lourds rapides*, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2001.
- [86] K. Wittmaack, *Inelastic Ion-Surface Collisions*, Academic New York, 1977.

- [87] M. Gaudry, *Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : Effets de taille et de composition*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 2002.
- [88] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, *The Stopping Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1995, Voir aussi <http://www.srim.org/>.
- [89] P. B. Johnson et R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **9**, 5056 (1974).
- [90] P. Yeh, *Optical waves in layered media*, Wiley, New York, 1988.
- [91] M. Gilliot, A. En Naciri, L. Johann, C. d'Orleans, D. Muller, J. Stoquert et J. Grob, *Appl. Surf. Sci.*, In press (2006).
- [92] M. Gilliot, A. E. Naciri, L. Johann, J. P. Stoquert, J. J. Grob, D. Muller et M. Stchakovsky, *Phys. Rev. B* **74**, 45423 (2006).
- [93] R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle et W. H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1989.
- [94] N. Hayashi, I. Sakamoto, H. Wakabayashi, T. Toriyama et S. Honda, *J. Appl. Phys.* **94**, 2597 (2003).
- [95] C. M. Wang, V. Shutthanandan, Y. Zhang, L. E. Thomas, D. R. Baer, S. Thevuthasan et G. Duscher, *J. Appl. Phys.* **95**, 5060 (2004).
- [96] C. M. Wang, Y. Zhang, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan et G. Duscher, *J. Appl. Phys.* **95**, 8185 (2004).
- [97] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander Jr, L. L. Long et M. R. Querry, *Appl. Opt.* **24**, 4493 (1985).
- [98] G. A. Niklasson et C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **55**, 3382 (1984).
- [99] C. G. Granqvist et O. Hunderi, *Phys. Rev. B* **16**, 3513 (1977).
- [100] R. J. Powell et W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **2**, 2182 (1970).
- [101] C. M. Johnson, T. D. Thompson, M. C. Ridgway et V. Gurarie, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**, 629 (1998).
- [102] T. Souno, H. Nishikawa, M. Hattori, Y. Ohki, E. Watanabe, M. Oikawa, T. Kamiya et K. Arakawa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **210**, 277 (2003).
- [103] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [104] J. Roiz, A. Oliver, E. Muñoz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernández et J. C. Cheang-Wong, *J. Appl. Phys.* **95**, 1783 (2004).
- [105] J. P. Zhao, Z. Y. Chen, M. Lu et J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.* **93**, 566 (2003).
- [106] C. Vassallo, *Electromagnétisme classique dans la matière*, Dunod, 1980.
- [107] J. P. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger, *Electromagnétisme, Fondements et applications*, Masson, 1996.

- [108] P. Jaquinot, *Optique électromagnétique des milieux anisotropes*, Hermant, 1965.
- [109] D. W. Berreman, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 502 (1972).
- [110] R. M. A. Azzam et N. M. Bashara, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 1521 (1972).
- [111] M. Schubert, B. Rheinländer, J. A. Woollam, B. Johs et C. M. Herzinger, *J. Opt. Soc. Am. A* **13**, 875 (1996).
- [112] M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Röder, et F. Richter, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1819 (1997).
- [113] M. Schubert, B. Rheinländer, C. Cramer, H. Schmiedel, J. A. Woollam, B. Johs et C. M. Herzinger, *J. Opt. Soc. Am. A* **13**, 1930 (1996).
- [114] J. D. Hecht, A. Eifler, V. Riede, M. Schubert, G. Krauss et V. Krämer, *Phys. Rev. B* **57**, 7037 (1998).
- [115] M. Schubert, T. Hofmann, B. Rheinländer, I. Pietzonka, T. Sass, V. Gottschalch et J. A. Woollam, *Phys. Rev. B* **60**, 16618 (1999).
- [116] T. Hofmann, V. Gottschalch et M. Schubert, *Phys. Rev. B* **66**, 195204 (2002).
- [117] T. Hofmann, M. Schubert et V. Gottschalch, *Thin Solid Films* **455-456**, 601 (2004).
- [118] T. Hofmann, M. Schubert, C. M. Herzinger et I. Pietzonka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3463 (2003).
- [119] M. Schubert, T. Hofmann et C. M. Herzinger, *Thin Solid Films* **455-456**, 563 (2004).
- [120] D. W. Thompson, M. J. DeVries, T. E. Has et J. A. Woollam, *Thin Solid Films* **313-314**, 341 (1998).
- [121] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, A. Rahm, H. v. Wenckstern, E. M. Kaidashev, M. Lorenz et M. Grundmann, *Thin Solid Films* **455-456**, 161 (2004).
- [122] A. Laskarakis, S. Logothetidis, E. Pavlopoulou et M. Gioti, *Thin Solid Films* **455-456**, 43 (2004).
- [123] B. Lecourt, D. Blaudez et J. M. Turlet, *Thin Solid Films* **313-314**, 790 (1998).
- [124] G. E. Jellison et F. A. Modine, *Appl. Opt.* **36**, 8184 (1997).
- [125] G. E. Jellison Jr, F. A. Modine et L. A. Boatner, *Opt. Lett.* **22**, 1808 (1997).
- [126] G. E. Jellison, J. O. Ramey et L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **59**, 9718 (1999).
- [127] G. E. Jellison et L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **58**, 3586 (1998).
- [128] G. E. Jellison et L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **65**, 49902 (2002).
- [129] G. E. Jellison, *Thin Solid Films* **450**, 42 (2004).
- [130] G. E. Jellison, C. O. Griffiths et D. E. Holcomb, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1222 (2002).
- [131] G. E. Jellison Jr, L. A. Boatner et C. Chen, *Optical Materials* **15**, 103 (2000).

- [132] B. Kaplan, E. Compain et B. Drevillon, *Appl. Opt.* **39**, 629 (2000).
- [133] B. Kaplan, G. Ledanois et B. Drevillon, *Appl. Opt.* **40**, 2769 (2001).
- [134] B. Kaplan et B. Drévillon, *Appl. Opt.* **41**, 3911 (2002).
- [135] J. Lee, P. I. Rovira, I. An et R. W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1800 (1998).
- [136] J. Lee, P. I. Rovira, I. An et R. W. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 900 (1998).
- [137] P. I. Rovira, R. A. Yarussi, R. W. Collins, V. C. Venugopal, A. Lakhtakia, R. Messier, K. Robbie et M. J. Brett, *Thin Solid Films* **313-314**, 373 (1998).
- [138] A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, R. J. Koval, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, M. M. Al-Jassim et K. M. Jones, *Thin Solid Films* **455-456**, 665 (2004).
- [139] R. W. Collins, I. An, H. Fujiwara, J. Lee, Y. Lu, J. Koh et P. I. Rovira, *Thin Solid Films* **313-314**, 18 (1998).
- [140] J. Lee, J. Koh et R. W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1742 (2001).
- [141] R. Collins et J. Koh, *J. Opt. Soc. Am. A* **16**, 1997 (1999).
- [142] C. Chen, I. An et R. W. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217402 (2003).
- [143] C. Chen, I. An et R. W. Collins, *Thin Solid Films* **455-456**, 196 (2004).
- [144] N. J. Podraza, C. Chen, I. An, G. M. Ferreira, P. I. Rovira, R. Messier et R. W. Collins, *Thin Solid Films* **455-456**, 571 (2004).
- [145] R. W. Collins, J. Koh, H. Fujiwara, P. I. Rovira, A. S. Ferlauto, J. A. Zapien, C. R. Wronski et R. Messier, *Appl. Surf. Sci.* **154-155**, 217 (2000).
- [146] R. W. Collins, I. An, C. Chen, A. S. Ferlauto et J. A. Zapien, *Thin Solid Films* **469-470**, 38 (2004).
- [147] D. E. Aspnes, *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 1275 (1980).
- [148] D. J. De Smet, *J. Appl. Phys.* **76**, 2571 (1994).
- [149] J. F. Elman, J. Greener, C. M. Herzinger et B. Johs, *Thin solid films* **313-314**, 814 (1998).
- [150] M. Schubert, T. E. Tiwald et J. A. Woollam, *Appl. Opt.* **38**, 177 (1999).
- [151] M. Schubert, *Phys. Rev. B* **53**, 4265 (1996).
- [152] S. Stallinga, *J. Appl. Phys.* **85**, 3023 (1999).
- [153] H. Wohler, G. Haas, M. Fritsch et D. A. Mlynski, *J. Opt. Soc. Am. A* **5**, 1554 (1988).
- [154] C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller et M. Richard-Plouet, *Phys. Rev. B* **67**, 220101 (2003).
- [155] W. T. Doyle et I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **71**, 3926 (1992).
- [156] J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).

- [157] M. Schubert, *Thin Solid Films* **313-314**, 323 (1998).
- [158] J. Lekner, *J. Phys. : Condens. Matter* **3**, 6121 (1991).
- [159] J. Lekner, *Pure Appl. Opt.* **3**, 821 (1994).
- [160] M. Schubert, T. Hofmann et C. M. Herzinger, *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 347 (2003).
- [161] A. Berger et M. R. Pufall, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 965 (1997).
- [162] G. Neuber, R. Rauer, J. Kunze, J. Backstrom et M. Rubhausen, *Thin Solid Films* **455-456**, 39 (2004).
- [163] F. Hansteen, L. E. Helseth, T. H. Johansen, O. Hunderi, A. Kirilyuk et T. Rasing, *Thin Solid Films* **455-456**, 429 (2004).
- [164] B. Kalska, J. J. Paggel, P. Fumagalli, M. Hilgendorff et M. Giersig, *J. Appl. Phys.* **92**, 7481 (2002).
- [165] B. Kalska, K. Schwinge, J. Paggel, P. Fumagalli, M. Hilgendorff et M. Giersig, *J. Appl. Phys.* **98**, 44318 (2005).
- [166] G. Bruhat, *Optique, Cours de physique générale*, Masson, Paris, 1992.
- [167] J. P. Pérez, *Optique géométrique et ondulatoire*, Masson, 1994.
- [168] J. R. Tesmer et M. Nastasi, *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Material Research Society, Pittsburg, Pennsylvania, 1995.
- [169] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique, Tome I : Mécanique*, Editions MIR, Moscou, 1969.
- [170] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique, Tome II*, Hermann, Paris, 1996.
- [171] L. Y. Chen et D. W. Lynch, *Appl. Opt.* **26**, 5221 (1987).
- [172] L. Y. Chen, R. J. Zhang, W. M. Zheng, S. M. Zhou, Y. M. Yang et Y. X. Zheng, *Int. J. Optoelectron.* **12**, 55 (1998).