# Contribution à l'étude des propriétés optiques du mercure et de l'amalgame indium-mercure par une méthode ellipsométrique

Régis Joulie

▶ **To cite this version:**

Régis Joulie. Contribution à l'étude des propriétés optiques du mercure et de l'amalgame indium-mercure par une méthode ellipsométrique. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1973. Français. NNT : 1973METZ005S . tel-01775539

**HAL Id: tel-01775539**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775539**

Submitted on 24 Apr 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

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
- METZ
N° inv. 19730205
Cote S/M3 73/5
Loc Magasin

# THÈSE

présentée
A L'UNIVERSITÉ DE METZ
U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ EN PHYSIQUE DU SOLIDE

par

**Régis JOULIÉ**
Assistant à l'I.U.T. de METZ

---

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU MERCURE ET DE L'AMALGAME INDIUM-MERCURE PAR UNE MÉTHODE ELLIPSOMÉTRIQUE

---

Soutenue le 9 mars 1973
devant la commission d'examen

R. KLEIM . . . . . Président
S. NIKITINE . . . . . Membre invité
C. TAVARD . . . . . } Examinateurs
M. CERTIER . . . . . }

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. LONCHAMP J.P.

U.E.R. "Sciences Exactes et Naturelles"

Directeur : M. BLOCH J.M.

PROFESSEURS :

| | |
|---|---|
| M. LONCHAMP J.P. | T.T.P. Physique |
| M. BARO R. | T.Physique |
| Mme CAGNIANT D. | P.S.C. Chimie |
| M. LERAY J. | P.S.C. Physique |
| M. BLOCH J.M. | T. Chimie |
| M. PELT J.M. | T. Biologie végétale |

MAITRES DE CONFERENCES :

| | |
|---|---|
| M. KLEIM R. | Physique |
| M. CERTIER M. | Physique |
| M. CHARLIER A. | Physique |
| M. TAVARD C. | Physique |
| M. WEBER J.D. | Mécanique |
| M. WEIL M. | Mathématique |
| M. WENDLING E. | Chimie |
| M. BAUDELET B. | Physique |
| M. CARABATOS C. | Physique |
| M. FALLER P. | Chimie |
| M. JOUANY J.M. | Toxicologie |
| M. RHIN G. | Mathématique |
| Mme SEC A. | Mathématique |

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE :

| | |
|---|---|
| M. YUEN P. | Mathématique |

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

| | |
|---|---|
| M. MORIN B. | Mathématique |

# AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physique des Milieux Condensés, où Monsieur R. KLEIM, Maître de Conférences, assurant la direction scientifique, a largement contribué à sa réalisation. En plus de l'intérêt qu'il a porté à ces recherches, il m'a largement accordé son aide et sa confiance, et je l'assure de ma totale gratitude.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes profonds remerciements à Monsieur S. NIKITINE, Maître de Recherches au C.N.R.S., Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du corps solide (Strasbourg) pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer au jury de thèse.

Je remercie également Monsieur C. TAVARD, Maître de Conférences, et Monsieur M. CERTIER, Maître de Conférences, qui m'ont toujours témoigné leur sympathie et qui ont également accepté de participer au jury.

A tous mes collègues de laboratoire, j'exprime ma sincère gratitude pour l'atmosphère amicale dont ils m'ont entouré. Je remercie en particulier Monsieur A. VADON pour sa collaboration efficace et généreuse à l'élaboration des programmes FORTRAN. Je ne pourrai exprimer par des mots toute ma reconnaissance à Monsieur C. ESLING, Monsieur A. BATH et Monsieur M. HUMBERT, pour l'aide matérielle et morale qu'ils m'ont apportée, tant sur les plans théorique et expérimental que sur le plan humain. Je dis aussi un grand merci à ma collègue et épouse, Madame R. JOULIE, qui s'est chargée des travaux fastidieux d'exploitation mathématique des résultats de mesures, pour toute la patience dont elle a fait preuve à mon égard.

Je remercie Monsieur H. METZINGER pour avoir accordé l'autorisation de ronéotyper ce mémoire.

Enfin, j'exprime mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide technique et notamment Mademoiselle G. PIOVANO, pour le travail du verre et de distillation, Monsieur E. CEZARD et Monsieur N. KRETZ pour la construction de l'appareil, Mademoiselle B. WEIDMANN pour le travail de dactylographie et Madame M. MARX pour le travail de ronéotypie.

TABLE DES MATIERES


Pages

- INTRODUCTION 1

- PARTIE THEORIQUE

I - RAPPEL DE LA THEORIE ELECTROMAGNETIQUE ..... 3
II - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE & CONDUCTIVITE OPTIQUE ..... 5
III - CALCUL DE $\hat{\sigma}$ ($\omega$) ..... 6
IV - RELATIONS ENTRE CONDUCTIVITE & PERMITTIVITE ..... 13
V - CONSTANTES OPTIQUES ..... 16
VI - PROFONDEUR DE PENETRATION - EFFET DE PEAU ANORMAL ..... 21

- ELLIPSOMETRIE

I - CHOIX DE LA METHODE ..... 24
II - REFLEXION METALLIQUE ..... 29
III - PRINCIPE DE LA METHODE EMPLOYEE ..... 32
IV - DESCRIPTION DE L'ELLIPSOMETRE ..... 39
V - PROCEDURE EXPERIMENTALE ..... 53
VI - CRITIQUE DE LA METHODE ..... 58

- RESULTATS EXPERIMENTAUX
COMPARAISON AVEC LA THEORIE

I - MESURES DES CONSTANTES OPTIQUES DU MERCURE ..... 64
II - COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LA THEORIE ..... 75
III - CONSTANTES OPTIQUES DU MELANGE In - Hg ..... 80

- CONCLUSION 87
- BIBLIOGRAPHIE 89

# I - INTRODUCTION

Ce travail a pour objet l'étude des propriétés optiques du mercure et de ses alliages avec l'indium. Il se situe dans le cadre de recherches sur la structure électronique des métaux et alliages liquides. Dans ce domaine, il existe divers moyens d'investigation tels que les mesures de conductivité électrique, de conductibilité thermique, l'étude des pouvoirs thermoélectriques ou de l'effet de Hall. Nous avons choisi une méthode optique, l'ellipsométrie, qui permet à partir de la mesure de constantes optiques, d'accéder à la constante diélectrique et par suite à la conductivité électrique à très haute fréquence. C'est précisément cette dernière grandeur qui nous renseignera sur le comportement des électrons de conduction au sein du métal.

La validité des relations de DRUDE, qui prévoient la variation de la conductivité en fonction de la fréquence dans l'hypothèse d'un gaz d'électrons libres, font l'objet d'une controverse dans le cas du mercure. Si pour certains auteurs (1 à 4) ces formules sont en parfait accord avec l'expérience, il n'en est pas de même pour ceux qui mettent en cause le modèle électronique (5 à 7).
Les premiers attribuent les divergences entre la théorie et les résultats expérimentaux soit à l'état de surface de l'échantillon, soit au fait que l'onde électromagnétique n'atteint que les couches atomiques externes du métal et ne rend pas suffisamment compte des propriétés en volume. BOIANI et RICE (3) reconnaissent cependant que le mercure est un cas particulier, qu'ils expliquent par l'existence d'un pseudo-gap résultant "d'un vestige de la structure de bande du solide".
Parmi les seconds, qui font intervenir le modèle de l'électron presque libre (8), FABER envisage une contribution des électrons d, et explique ainsi que les valeurs de la conductivité doivent être supérieures à celles prédites par la théorie de DRUDE.

C'est à la fois pour prendre position devant ces hypothèses et pour essayer d'apporter une réponse à ces questions que nous avons orienté cette étude sur le mercure. Aussi, la partie expérimentale occupe-t-elle une place importante dans ce travail.

Le souci de précision et la recherche de résultats en fonction de la fréquence nous ont conduits à adopter une méthode ellipsométrique basée sur une nouvelle technique de modulation (9).
Sa mise en oeuvre a nécessité la construction d'un appareil d'optique et la réalisation d'organes électroniques annexes. La pureté chimique et la propreté de surface exigent un soin tout particulier. Les mesures brutes, relevées directement sur enregistreur ou sur imprimante sont ensuite traitées par une calculatrice (ou un ordinateur) qui en extrait les différentes constantes. La dernière étape consiste alors à interpréter physiquement ces résultats.

## II - PARTIE THEORIQUE

Nous rappellerons d'abord la théorie macroscopique de l'interaction d'une onde avec un conducteur, puis nous envisagerons le point de vue microscopique du comportement des électrons.

### I - RAPPEL DE LA THEORIE ELECTROMAGNETIQUE

L'étude de propriétés optiques consiste en général à observer les effets produits par la lumière sur la matière. En fait, c'est la démarche inverse qui est pratiquée car on étudie plutôt les perturbations subies par un faisceau lumineux lors de son interaction avec le milieu matériel. C'est pourquoi nous rappelons ici les équations de MAXWELL qui régissent le comportement des champs électromagnétiques.

Dans un milieu, on rend compte des effets de la matière par les relations entre :

- la densité de courant $\vec{J}$ et le champ électrique $\vec{E}$ appliqué : $\vec{J} = \sigma \vec{E}$
- l'induction électrique $\vec{D}$ et le champ $\vec{E}$ : $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$
- l'induction magnétique $\vec{B}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ appliqué : $\vec{B} = \mu \vec{H}$

$\sigma$, $\varepsilon$, et $\mu$ sont des tenseurs et caractérisent la réponse du milieu à des excitations électriques ou magnétiques.
En fait ces grandeurs peuvent varier en fonction de divers paramètres et en particulier suivant la fréquence des champs alternatifs appliqués.

$\sigma$ désigne la conductivité électrique, $\varepsilon$ représente la constante diélectrique (ou permittivité) et $\mu$ la perméabilité magnétique.

Nous admettrons par la suite que le milieu est isotrope ; ces quantités deviennent alors des scalaires.

Les équations de MAXWELL s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \qquad (1)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = - \frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \qquad (2)$$

$$\vec{\nabla} . \vec{E} = \frac{4\pi}{\varepsilon} \rho \qquad (3)$$

$$\vec{\nabla} . \vec{H} = 0 \qquad (4)$$

Ces équations sont données ici dans le système de GAUSS, où $\vec{E}$, $\vec{D}$, et $\vec{J}$ sont exprimés en unités électrostatiques et $\vec{B}$ et $\vec{H}$ en unités électromagnétiques. Ce système a pour avantage de faciliter le passage entre les équations électromagnétiques et les propriétés optiques.
La constante c représente la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le domaine des fréquences du spectre visible, les effets du champ magnétique sont négligeables car les particules ont un temps de relaxation trop long pour suivre les oscillations de ce champ. Tout se passe alors comme si la perméabilité du milieu était celle du vide : $\mu = 1$

D'autre part, comme nous allons étudier des milieux bons conducteurs, la densité de charge $\rho$ est négligeable. En d'autres termes, le milieu n'a pas le temps de se polariser.
Dans ces conditions, les équations de MAXWELL deviennent :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \qquad (5)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \qquad (6)$$

$$\vec{\nabla} . \vec{E} = 0 \qquad (7)$$

$$\vec{\nabla} . \vec{H} = 0 \qquad (8)$$

Il est classique de faire apparaître l'équation des ondes en prenant le rotationnel de la relation (6). Compte tenu de (7) il vient alors :

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \qquad (9)$$

La présence d'un terme en $\frac{\partial E}{\partial t}$ traduit l'existence d'une atténuation de l'onde. Dans le cas d'un champ monochromatique de pulsation $\omega$, où l'opérateur $\frac{\partial}{\partial t}$ est équivalent au facteur - i$\omega$, on a :

$$\nabla^2 \vec{E} = - \frac{\omega^2}{c^2} \left( \varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \vec{E} \qquad (10)$$

Par analogie avec l'expression $\nabla^2 \vec{E} = \frac{\omega^2 \varepsilon}{c^2} \vec{E}$, trouvée pour le vide (où $\sigma = 0$) nous écrirons la relation (10) :

$$\nabla^2 \vec{E} = - \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\varepsilon} \vec{E} \qquad (11)$$

en posant $$\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \qquad (12)$$

$\hat{\varepsilon}$ est la constante diélectrique complexe du milieu conducteur. En adoptant la forme $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2$, on remarque que $\varepsilon_1$ s'identifie à la constante diélectrique réelle, alors que $\varepsilon_2$, permittivité imaginaire provenant du phénomène de conduction, est étroitement liée à la conductivité du matériau. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, cette dernière grandeur ne reste pas constante dans tout le domaine de fréquences du champ électrique appliqué. C'est pourquoi nous devons préciser cette notion.

## II - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE et CONDUCTIVITE OPTIQUE

La conductivité électrique représente la réponse d'un milieu conducteur à un champ électrique constant. L'application de ce champ fait apparaître une densité de courant qui lui est proportionnelle :

$$\vec{J} = \sigma_1 (o) \vec{E} \qquad (13)$$

La notation $\sigma_1$ (o) signifie qu'il s'agit d'une quantité réelle, mesurée à fréquence nulle. Si la substance est isotrope, comme c'est le cas pour un métal liquide, $\vec{J}$ et $\vec{E}$ sont parallèles et $\sigma_1$ (o) est scalaire. L'expression (13) est encore valable pour des champs alternatifs de basses fréquences.

Dans le cas où le champ appliqué est sinusoïdal et de très haute fréquence ($10^{15}$ Hz), la relation entre $\vec{E}$ et $\vec{J}$ s'écrit, par analogie

avec (13) :

$$\vec{J} = \hat{\sigma}(\vec{K}, \omega)\,\vec{E} \qquad (14)$$

où $\vec{K}$ est le vecteur d'onde associé à l'électron et $\omega$ la pulsation du champ électrique qui est de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_o \exp - i\,(\omega t - \vec{k}\,\vec{r}) \qquad (15)$$

$\hat{\sigma}(\vec{K}\omega)$ est une quantité complexe à cause du déphasage qui peut exister entre $\vec{E}$ et $\vec{J}$. Le fait qu'elle soit fonction de $\vec{K}$ et de $\omega$ rend compte de la dispersion spatiale et temporelle liée à l'amortissement de l'onde par le milieu absorbant.

Comme nous le verrons par la suite, dans le domaine des fréquences optiques la vitesse de phase $\frac{\omega}{|\vec{K}|}$ est très supérieure à la vitesse de Fermi $\vec{v}_F$ des électrons dans le métal.
Il s'en suit que $|\vec{K}| \ll \frac{\omega}{\vec{v}_F}$ et l'on montre alors que $\hat{\sigma}$ est pratiquement indépendant de $\vec{K}$.
Ce qui se traduit formellement par la relation :

$$\hat{\sigma}(\vec{K}, \omega) \simeq \hat{\sigma}(0, \omega) = \hat{\sigma}(\omega)$$

On appelle conductivité optique, la partie réelle $\sigma_1(\omega)$ de la conductivité complexe.

## III - CALCUL DE LA CONDUCTIVITE

L'action d'un champ électrique sur un métal a pour effet d'accélérer les électrons qui participent à la conduction ; il en résulte l'apparition d'un courant électrique. On constate, en régime permanent, que la valeur de ce courant reste finie. Ce qui montre que la vitesse des électrons ne devient pas infinie, donc qu'un état d'équilibre s'établit entre l'accélération due au champ et un phénomène d'amortissement.

DRUDE a traduit ce dernier par une force de frottement proportionnelle à la vitesse. Mais il est préférable, dans une théorie plus

élaborée, de faire intervenir l'action de collisions d'origines diverses que subissent les électrons dans le milieu matériel.

Lorsque le champ appliqué est alternatif, de fréquence suffisamment élevée, son action sur les électrons n'est pas constante entre deux collisions. Ceci se produit quand $\lambda < \Lambda$ où $\lambda$ est la longueur d'onde du champ électrique et $\Lambda$ le libre parcours moyen des électrons.
La trajectoire de ces derniers est alors modifiée, ainsi que la conductivités qui devient fonction de la fréquence. L'équation de transport de BOLTZMANN va nous permettre de calculer $\hat{\sigma}(\vec{K}, \vec{\omega})$ dans le cas le plus général.

La probabilité pour qu'un état donné soit occupé par un électron s'exprime par une fonction de distribution qui, en dehors des états d'équilibre, dépend des variables d'espace et de temps :

$$f(\vec{K}, \vec{r}, t)$$

A la variation par rapport au temps de la fonction de distribution sous l'effet d'une perturbation s'oppose, à chaque instant, la variation due aux collisions.

Les deux effets sont antagonistes : l'un écartant le système de l'équilibre, l'autre tendant à l'y ramener. C'est ce que traduit l'équation de BOLTZMANN :

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{K}} \frac{d\vec{K}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial t} = \left[\frac{df}{dt}\right]_{col} \qquad (16)$$

La résolution de cette équation, qui donne la fonction de distribution , n'est possible en toute rigueur que si l'on connaît :

$$\left[\frac{df}{dt}\right]_{col}$$

Mais le calcul de ce terme est difficile dans le cas général, car les collisions sont de natures diverses : interactions électrons-ions, électrons-électrons et électrons impuretés. Pour éviter ce calcul, on peut admettre que le système répond exponentiellement à une perturbation

échelon, avec une constante de temps $\tilde{\tau}$, appelée temps de relaxation. On écrit alors que la variation de $f$ due aux collisions est proportionnelle à l'écart par rapport à la valeur $f^\circ$ de la fonction de distribution à l'équilibre.
Pour une perturbation permanente sinusoïdale, l'hypothèse du temps de relaxation est encore admise, à condition de considérer $\tilde{\tau}$ comme une fonction de l'énergie.

On écrit alors :

$$\left[\frac{df}{dt}\right]_{col} \simeq - \frac{f - f^\circ}{\tilde{\tau}} = - \frac{g_K}{\tilde{\tau}} \qquad (17)$$

où $g_K$ représente la perturbation de la fonction de distribution.

En l'absence de champ extérieur, la statistique de Fermi-Dirac exprime $f^\circ$ en fonction de l'énergie.

$$f^\circ(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\left[(\mathcal{E} - \mu)/k_B T\right] + 1}, \qquad (18)$$

relation dans laquelle $k_B$ est la constante de BOLTZMANN, T la température absolue et $\mu$ le potentiel électrochimique qui, dans notre cas, est peu différent de l'énergie $\mathcal{E}_F$ du niveau de Fermi.

En supposant que la perturbation est suffisamment faible, nous pouvons expliciter les termes de gauche de l'équation (16) :

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{K}} \frac{d\vec{K}}{dt} \simeq \left(\frac{\partial f^\circ}{\partial \mathcal{E}}\right) \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{K}} \frac{d\vec{K}}{dt},$$

et, à l'aide des deux relations classiques de la mécanique ondulatoire :

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{K}} = \hbar \vec{v}_K \quad \text{et} \quad \hbar \frac{\partial \vec{K}}{\partial t} = e\vec{E}, \quad \text{nous obtenons :}$$

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{K}} \frac{d\vec{K}}{dt} = \left(\frac{\partial f^\circ}{\partial \mathcal{E}}\right) \vec{v}_K \; e\,E \qquad (19)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial g_K}{\partial \vec{r}} \vec{v}_K \qquad (20)$$

et $$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial g_K}{\partial t} \qquad (21)$$

Les expressions (17) (19) (20) et (21) nous permettent maintenant d'écrire l'équation de BOLTZMANN sous sa forme linéarisée :

$$\boxed{\left(\frac{\partial f^o}{\partial \mathcal{E}}\right) \vec{v}_k \, e \vec{E} + \frac{\partial g_K}{\partial \vec{r}} \vec{v}_K + \frac{\partial g_K}{\partial t} = - \frac{g_K}{\tau}} \qquad (22)$$

Le champ électrique appliqué étant de la forme :

$\vec{E} = \vec{E}_o \exp -i (\omega t - \vec{k}.\vec{r})$,

on peut supposer que la perturbation qu'il crée est de la même forme. L'expression des opérateurs est alors :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \equiv i \vec{k} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial}{\partial t} \equiv -i\omega$$

L'équation (22) devient donc :

$$\left(\frac{\partial f^o}{\partial \mathcal{E}}\right) \vec{v}_K \, e \vec{E} + i \vec{k} \, \vec{v}_K \, g_K - i\omega g_K + \frac{g_K}{\tau} = 0$$

d'où :

$$g_K = \frac{(-\partial f^o/\partial \mathcal{E}) \, e \tau \, (\vec{v}_K . \vec{E})}{1 - i\tau (\omega - \vec{k}.\vec{v}_K)} \qquad (23)$$

Par unité de volume de l'espace des phases, le nombre dN d'électrons perturbés par le champ électrique, donc responsables de la conduction, est égal au produit du nombre d'états possibles $\frac{2 \, d^3K}{8\pi^3}$, par la

probabilité d'occupation des ces états $f_K$ :

$$dN = \frac{2}{8\pi^3} f_K \; d^3K$$

Par suite, on calculera la densité de courant $\vec{J}$, définie par la relation :

$$\vec{J} = \iiint_{\vec{K}} e \, \vec{v}_K \, dN$$

$$= \frac{2}{8\pi^3} \iiint_{\vec{K}} e \, \vec{v}_K \, f^\circ \; d^3K + \frac{2}{8\pi^3} \iiint_{\vec{K}} e \, \vec{v}_K \, g_K \; d^3K$$

On remarque que la première intégrale est nulle puisqu'il ne circule pas de courant en l'absence de perturbation. La densité de courant s'écrit alors, d'après (23) :

$$\vec{J} = \frac{2e^2}{8\pi^3} \iiint_{\vec{K}} \left( - \frac{\partial f^\circ}{\partial \mathcal{E}} \right) \frac{\tau \, \vec{v}_K (\vec{v}_K \cdot \vec{E})}{1 - i\tau (\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_K)} \; d^3K \qquad (24)$$

Considérons maintenant un élément de volume $d\Omega$ de l'espace des phases, compris entre deux surfaces équiénergétiques

$S(\mathcal{E})$ et $S(\mathcal{E} + d\mathcal{E})$ :

$$d\Omega = \overrightarrow{dS} \cdot \overrightarrow{dK}$$

Ces surfaces étant sphériques pour les milieux isotropes que nous envisageons, les vecteurs $\overrightarrow{dS}$ et $\overrightarrow{dK}$ sont donc orthogonaux. D'où :

$$d\Omega = dS \cdot \left| \overrightarrow{dK} \right| = \frac{dS \; d\mathcal{E}}{\left| \vec{\nabla}_K \mathcal{E} \right|} = \frac{dS \; d\mathcal{E}}{\hbar \left| \vec{v}_K \right|}$$

Le volume total compris entre S ($\mathcal{E}$) et S ($\mathcal{E}+ d\mathcal{E}$) sera donc :

$$\iiint_{\vec{K}} d\Omega = \iint_S \left[ \int_{\mathcal{E}} \frac{d\mathcal{E}}{\hbar \left| \vec{v}_K \right|} \right] dS$$

Ce qui permet de réécrire (24) sous la forme :

$$\vec{J} = \frac{2e^2}{8\pi^3} \iint_S \left[ \int_{\mathcal{E}} \left( - \frac{\partial f^\circ}{\partial \mathcal{E}} \right) \frac{\tau \vec{v}_K \, (\vec{v}_K \cdot \vec{E})}{1 - i\tau (\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_K)} \frac{d\mathcal{E}}{\hbar \left| \vec{v}_K \right|} \right] dS$$

Remarques :

- 1) A condition que la température ne soit pas trop élevée, ce qui est le cas dans les conditions ambiantes, le terme $\left( - \frac{\partial f^\circ}{\partial \mathcal{E}} \right)$ est très petit, sauf au voisinage du niveau de Fermi.
  Il se comporte donc approximativement comme une fonction de Dirac et il suffira d'intégrer sur la surface de Fermi.

- 2) Dans le domaine optique, la vitesse de phase de l'onde électromagnétique est très supérieure à la vitesse des électrons au niveau de Fermi.
  On peut donc négliger le terme $\vec{k} \cdot \vec{v}_K$ devant $\omega$

- 3) On peut écrire le terme $\vec{v}_K \; (\vec{v}_K \cdot \vec{E})$ sous la forme :

$$\vec{V}_K \, \vec{V}_K \, \vec{E}$$

  qui fait apparaître le tenseur $\vec{V}_K \, \vec{V}_K$.
  Dans le cas d'un liquide, $\vec{V}_K \, \vec{V}_K$ se réduit à un scalaire et l'on a :

$$\vec{v}_K \; (\vec{v}_K \cdot \vec{E}) = \frac{1}{3} \left| v_K \right|^2 \vec{E}$$

Dans ces conditions, la densité de courant s'écrit alors :

$$\vec{J} = \frac{2e^2}{8\pi^3} \iint_{S_F} \frac{\tilde{\ell} \left|\vec{v}_K\right| \vec{E}}{3\hbar\,(1 - i\omega\tilde{\ell})}\, dS_F$$

Or, d'après (14) :

$$\vec{J} = \hat{\sigma}(\omega)\, \vec{E}$$

D'où la conductivité complexe :

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{2e^2}{8\pi^3} \frac{1}{3\hbar} \frac{1 + i\omega\tilde{\ell}}{1 + \omega^2\tilde{\ell}^2} \iint_{S_F} \tilde{\ell} \left|\vec{v}_K\right| dS_F$$

A fréquence nulle,

$$\hat{\sigma}(o) = \sigma_1(o) = \frac{2e^2}{8\pi^3} \frac{1}{3\hbar} \iint_{S_F} \tilde{\ell} \left|\vec{v}_K\right| dS_F$$

D'où :

$$\boxed{\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_1(o) \frac{1 + i\omega\tilde{\ell}}{1 + \omega^2\tilde{\ell}^2}} \qquad (25)$$

La conductivité électrique $\sigma_1(o)$ s'explicite simplement, compte tenu que :

$$\left|\vec{v}_{K_F}\right| = \frac{\hbar \left|\vec{K}_F\right|}{m}$$

et qu'au niveau de Fermi $\int_{S_F} dS_F = 4\pi \left|\vec{K}_F\right|^2$

$$\sigma_1(o) = \frac{e^2\tilde{\ell}}{m} \frac{2}{8\pi^3} \frac{4}{3}\pi \left|K_F\right|^3$$

En remarquant que $\frac{2}{8\pi^3}$ est la densité d'états électroniques dans l'espace des phases et $\frac{4}{3}\pi \left| K_F \right|^3$ le volume de la sphère de Fermi, on trouve la relation bien connue :

$$\boxed{\sigma_1 (o) = \frac{n e^2 \tau}{m}} \qquad (26)$$

où n est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume et m leur masse. Le temps de relaxation est considéré ici au niveau de Fermi ($\tau_F$).

## IV - RELATIONS ENTRE CONDUCTIVITE ET PERMITTIVITE

Considérons à nouveau les équations de MAXWELL.
La relation (5) mise sous la forme :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\hat{\varepsilon}(\omega)}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J}$$

montre que le rotationnel du vecteur champ magnétique est la somme de deux termes correspondant respectivement à un courant de déplacement et à un courant de conduction.

Mais le courant de déplacement dans un diélectrique est la somme du courant de déplacement qui existe de toute façon en l'absence de matière, donc dans le vide et du courant dû à la polarisation induite par le milieu. Ce qui se traduit par la relation :

$$\frac{\hat{\varepsilon}(\omega)}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{J}$$

Le champ électrique étant sinusoïdal, $\frac{\partial}{\partial t} \equiv -i\omega$ et compte tenu de (14) il vient :

$$-\frac{i\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} + \hat{\sigma}(\omega)$$

d'où l'on tire :

$$\hat{\sigma}(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi}\left(\hat{\varepsilon}(\omega) - 1\right) \qquad (27)$$

Pour faire apparaître les grandeurs réelles et imaginaires, posons :

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\,\sigma_2(\omega)$$

et $$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\,\varepsilon_2(\omega)$$

Portons ces expressions dans l'équation (27) et identifions parties réelles et parties imaginaires .

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi}\,\varepsilon_2(\omega) \qquad (28)$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{\omega}{4\pi}\left(\varepsilon_1(\omega) - 1\right) \qquad (29)$$

Les relations (12) et (28) sont en parfait accord. $\sigma_1(\omega)$ représente bien la conductivité optique. A fréquence nulle, elle doit être égale à la conductivité électrique.
En fait $\sigma_1(\omega)$ correspond à un courant en phase avec E et rend compte de l'absorption. $\varepsilon_1(\omega)$ est la constante diélectrique. Elle correspond plutôt à un courant de fuite en quadrature avec le champ.

Enfin, comme nous le verrons par la suite, les conductivités $\sigma_1(\omega)$ et $\sigma_2(\omega)$ sont reliées entre elles par les relations de KRAMERS-KRONIG, ce qui nous permet, pour l'étude théorique, de nous limiter à $\sigma_1(\omega)$.

Il est également préférable d'utiliser $\sigma_1(\omega)$ plutôt que $\varepsilon_2(\omega)$

car cette dernière quantité devient infinie quand $\omega$ tend verz zéro. Cependant, la permittivité est un bon intermédiaire entre la conductivité et les constantes optiques. C'est pourquoi, en même temps que $\sigma_1(\omega)$ et $\sigma_2(\omega)$, nous expliciterons $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$.

La relation (25) nous permet d'écrire la conductivité complexe sous la forme :

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{\sigma_1(o)}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2} + i\,\frac{\sigma_1(o)\,\omega\tilde{\tau}}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2}$$

Les relations (28) et (29) deviennent alors :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi}\,\varepsilon_2(\omega) = \frac{\sigma_1(o)}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2} \qquad (30)$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{\omega}{4\pi}\left(\varepsilon_1(\omega) - 1\right) = \frac{\sigma_1(o)\,\omega\tilde{\tau}}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2} \qquad (31)$$

d'où l'on tire :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega}\,\frac{\sigma_1(o)\,\omega\tilde{\tau}}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2} \qquad (32)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega}\,\frac{\sigma_1(o)}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2} \qquad (33)$$

En remplaçant $\sigma_1(o)$ par son expression (26), il apparaît la quantité $\frac{4\pi n e^2}{m}$, qui est le carré de la fréquence de plasma $\omega_p$. Finalement (32) et (33) se récrivent :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\,\tilde{\tau}^2}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2} \qquad (34)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega}\,\frac{\tilde{\tau}}{1+\omega^2\tilde{\tau}^2} \qquad (35)$$

Il nous reste maintenant à relier ces constantes électriques aux grandeurs directement mensurables que sont les constantes optiques. Après avoir défini ces dernières, nous discuterons leur comportement, et par suite celui du milieu conducteur, en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente.

## V - CONSTANTES OPTIQUES

### 1 - Indice de réfraction

Considérons à nouveau une onde électromagnétique dont le champ électrique a pour expression, dans le vide :

$$\vec{E} = \vec{E}_o \exp - i (\omega t - \vec{k}\,\vec{r})$$

Dans un milieu conducteur, ce champ satisfait à la relation (11). Supposons que le vecteur d'onde soit parallèle à la direction de propagation $\overrightarrow{oz}$. Nous pouvons écrire, en remarquant que $\nabla^2 = - \left|\vec{k}\right|^2$ :

$$\hat{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\,\hat{\varepsilon}$$

La vitesse de phase complexe est alors :

$$\hat{v}_\varphi = \frac{\omega}{\hat{k}}$$

d'où :

$$\frac{c}{\hat{v}_\varphi} = \hat{\varepsilon}^{\frac{1}{2}}$$

Par analogie avec l'optique des milieux transparents, on définit l'indice de réfraction (complexe) par le rapport $\frac{c}{\hat{v}_\varphi}$ des vitesses de propagation de l'onde dans le vide et dans le milieu.
Il s'en suit que :

$$\hat{n} = \hat{\mathcal{E}}^{\frac{1}{2}} = \frac{C}{\omega}\,\hat{k} \qquad (36)$$

Posons :

$$\hat{n} = n + i\,\mathcal{K} \qquad (37)$$

La relation (36) donne alors :

$$\hat{k} = \frac{\omega n}{C} + i\,\frac{\omega \mathcal{K}}{C}$$

Ce qui permet d'écrire l'équation du champ électrique dans le milieu conducteur :

$$\vec{E} = \vec{E}_o \exp - i\ (\omega t - \frac{\omega}{C}\,\hat{n}\, z) \qquad (38,a)$$

$$= \vec{E}_o \exp\left(-\frac{\mathcal{K}\omega}{C} z\right) \exp - i\omega\left(t - \frac{n}{C} z\right) \qquad (38,b)$$

On constate d'une part que l'amplitude de l'onde n'est pas constante dans le milieu, mais décroit exponentiellement avec la profondeur de pénétration, et d'autant plus rapidement que $\mathcal{K}$ est plus grand. C'est pourquoi ce coefficient, caractéristique du matériau, est appelé indice d'absorption ou indice d'extinction.
D'autre part, la vitesse réelle de propagation est plus faible que dans le vide. C'est ce qu'indique le facteur $n = \frac{C}{v_\varphi}$ qui représente l'indice de réfraction réel.

Il est alors facile de relier ces deux constantes optiques à la permittivité complexe et par suite à la conductivité électrique. Il suffit d'identifier dans (36) les parties réelles et imaginaires de $\hat{n}$ et de $\hat{\mathcal{E}}$. Ce qui donne, en reprenant les relations (34) et (35)

$$\boxed{\mathcal{E}_1(\omega) = n^2 - \mathcal{K}^2 = 1 - \frac{\omega^2_p \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}} \qquad (39)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2\,n\,\chi = \frac{\omega^2_p\,\tau}{\omega(1+\omega^2\,\tau^2)} \qquad (40)$$

On remarque que, comme pour $\hat{\nu}(\omega)$, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ ne sont pas indépendants. Il en est d'ailleurs de même pour n et $\chi$.
Une des deux parties (réelle ou imaginaire) étant connue, on pourra calculer l'autre à l'aide des relations de disparsion de KRAMERS-KRONIG.

2 - Coefficient de réflexion

La continuité des composantes tangentielles des champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ lors de la réflexion normale, permet d'écrire qu'à la surface de séparation des deux milieux (z = o) il y a superposition des champs incident réfléchi ($\bar{E}_1$) et réfracté ($\bar{E}_2$).

Soit :

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$$

et $$\vec{H} = \vec{H}_1 + \vec{H}_2$$

Cette dernière relation donne, par l'intermédiaire de (6) :

$$-\hat{n}\,\vec{E} = \vec{E}_2 - \vec{E}_1$$

D'où l'on tire le rapport des intensités incidente et réfléchie :

$$R = \frac{|E_2|^2}{|E_1|^2} = \left|\frac{1-\hat{n}}{1+\hat{n}}\right|^2 = \frac{(n-1)^2+\chi^2}{(n+1)^2+\chi^2} \qquad (41)$$

où R est, par définition, le facteur de réflexion à l'incidence normale.

3 - Rôle de la fréquence

On considère habituellement trois domaines de fréquences s'étendant de o à $1/\tilde{\tau}$ pour les basses fréquences, de $1/\tilde{\tau}$ à $\omega_p$ pour la région de relaxation et au dessus de $\omega_p$ pour la région de transparence.

Le comportement du milieu étant très différent suivant le domaine considéré, il est intéressant d'étudier dans chaque cas, l'expression des constantes optiques en fonction de $\omega$.

a) $\omega \ll 1/\tilde{\tau}$

C'est le cas des basses fréquences rencontrées en radioélectricité pour lesquelles l'indice de réfraction est tel que :

$$\hat{n}^2 \simeq i \frac{4\pi \sigma_1(o)}{\omega}$$

D'où

$$\hat{n} = \left(\frac{2\pi \sigma_1(o)}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} (1 + i)$$

et d'après (37) :

$$n = \chi = \left(\frac{2\pi \sigma_1(o)}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Pour les fréquences hertziennes, et dans le cas d'un métal bon conducteur, l'expression $(2\pi\sigma/\omega)^{\frac{1}{2}}$ est grande devant 1 ; le milieu est très absorbant. Parallèlement le coefficient de réflexion peut se mettre sous la forme approchée :

$$R \simeq 1 - \frac{2}{n} = 1 - 2\left(\frac{\omega}{2\pi \sigma_1(o)}\right)^{\frac{1}{2}}$$

qui est la relation de HAGEN - RUBENS. On voit que R est élevé ce qui explique les propriétés réfléchissantes du métal.

b) $\frac{1}{\tau} \ll \omega \ll \omega_p$

Nous sommes ici dans la région de relaxation, où l'électron subit, entre deux collisions, l'action du champ oscillant. Sa trajectoire est alors modifiée et $\tau$ dépend de $\omega$ : c'est dans ce cas que nous avons fait le calcul de la conductivité puisqu'il correspond au domaine de fréquences expérimentalement exploré.

Les constantes diélectriques s'écrivent alors, d'après (39) et (40)

$$\varepsilon_1 \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_2 \simeq \frac{\omega_p^2}{\omega 3 \tau}$$

d'où l'on tire :

$$\chi \simeq \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \qquad \text{et} \qquad n \simeq \frac{1}{2\omega\tau}$$

Ceci montre que le milieu est encore très absorbant. Le coefficient de réflexion qui prend alors la forme :

$$R \simeq 1 - \frac{2}{\omega\tau} \qquad (42)$$

reste encore voisin de 1. La surface sera donc ici aussi très réfléchissante.

c) $\omega_p \ll \omega$

Si la fréquence devient très supérieure à la fréquence de plasma, les relations (39) et (40) deviennent :

$$\varepsilon_1 = n^2 - \chi^2 \longrightarrow 1 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_2 = 2 n \chi \longrightarrow 0$$

On retrouve les conditions des diélectriques, voire même du vide, où l'indice d'absorption, lié à $\varepsilon_2$ donc à la conductivité optique devient nul. C'est pourquoi ce domaine de fréquences, correspondant à l'ultra-violet, rayons X et au-delà, est appelé région de transparence. Parallèlement, le coefficient de réflexion R tend vers zéro.

Comme nous le verrons dans la partie expérimentale, nous n'explorerons pas cette région, nous limitant seulement au domaine de relaxation. Mais dans ce cas, un phénomène annexe doit être pris en considération : l'effet de peau.

## VI - PROFONDEUR DE PENETRATION - EFFET DE PEAU ANORMAL

Considérons à nouveau la relation (38,b) qui montre la décroissance exponentielle de l'onde au cours de sa propagation dans le milieu conducteur. On remarque que l'onde pénètre d'autant moins que la fréquence est plus élevée ; c'est le phénomène bien connu de l'effet de peau.
On a coutume d'écrire l'amplitude :

$$\vec{E}_o \exp - \frac{\varkappa \omega}{C} z = \vec{E}_o \exp - \frac{z}{\delta}$$

qui fait apparaître la quantité $\delta$ appelée "profondeur de pénétration".
Dans le cas des faibles fréquences ($\omega\tilde{\tau} \ll 1$) nous savons que :

$$\varkappa = \left( \frac{2\pi \sigma_1 (o)}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La profondeur de pénétration s'écrit alors :

$$\delta_o = \frac{C}{(2\pi \sigma_1 (o)\omega)^{\frac{1}{2}}}$$

Mais pour des fréquences plus élevées ($\omega\tilde{\tau} > 1$), la conductivité, définie par la relation (30), est une fonction de $\omega$ et l'expression ci-dessus prend la forme :

$$\delta = \frac{C}{(2\pi \sigma_1 (\omega)\omega)^{\frac{1}{2}}} \qquad (43)$$

Lorsque $\omega$ augmente, la conductivité diminue et la profondeur de pénétration peut devenir très faible. C'est alors qu'apparaît un nouveau phénomène appelé effet de peau anormal, qui fut suggéré pour la première fois par PIPPARD [10] et étudié théoriquement par REUTER et SONDHEIMER [11]. Il se produit lorsque la profondeur de pénétration $\delta$ devient inférieure au libre parcours moyen $\Lambda$ des électrons. Ces derniers ne sont alors soumis à l'action du champ alternatif que sur une partie seulement de leur trajectoire entre deux collisions. Cette action est d'autant plus courte que l'angle entre la direction de propagation de l'électron et la normale à la surface du métal est plus petit.

La théorie doit faire intervenir une conductivité $\hat{\sigma}(\vec{K},\omega)$ où la fonction de $\vec{K}$ rend compte du problème non local.
Par ailleurs, la proximité de la surface du milieu complique la situation. Un électron ne pouvant sortir du métal sera réfléchi soit suivant le processus classique où seule la composante normale de la vitesse change de signe, soit par diffusion, l'électon se mettant en équilibre thermique avec les ions ; sa vitesse ne dépend plus alors que de la distribution de Fermi. En fait, on peut concevoir les cas intermédiaires où les deux phénomènes (réflexion et diffusion) interviennent simultanément.

Il est cependant possible d'envisager l'étude globale de l'effet de peau anormal, en supposant que parmi les électrons, une fraction $\frac{\delta'}{\Lambda}$ seulement participe à la conduction [12].
$\delta'$ est ici la profondeur de pénétration associée à la conductivité apparente $\sigma'$ définie par la relation :

$$\sigma' = \frac{3}{2}\beta \frac{\delta'}{\Lambda} \sigma_1(o) \qquad (44)$$

Une analyse complète permet de déterminer la valeur du coefficient $\beta$ :

$$\beta = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}}$$

Or, d'après (43), à une conductivité $\sigma'$ doit correspondre une profondeur

de pénétration :

$$\delta' = \frac{c}{(2\pi\,\sigma'\omega)^{\frac{1}{2}}} \qquad (45)$$

Il est alors facile d'exprimer séparément $\sigma'$ et $\delta'$ entre les relations (44) et (45).
Ce qui donne :

$$\sigma' = \left(\frac{9\beta^2}{8\pi\omega}\right)^{1/3} \left(\frac{c\,\sigma_1(o)}{\Lambda}\right)^{2/3} \qquad (46)$$

et

$$\delta' = \frac{c^2\,\Lambda}{(3\pi\beta\,\sigma_1(o)\omega)^{1/3}} \qquad (47)$$

Nous discuterons ultérieurement ces formules, dont les applications numériques nous permettrons, le cas échéant, d'interpréter les résultats expérimentaux.

En conclusion, nous avons calculé la conductivité $\hat{\sigma}(\omega)$ et avons établi les relations qui relient celle-ci aux constantes optiques.

Nous allons donc maintenant, après avoir justifié son choix, décrire la méthode qui nous permet d'accéder à la mesure de ces dernières grandeurs.

# III - ELLIPSOMETRIE

## I - CHOIX DE LA METHODE

Comme le montrent les formules (30), (31), (39), (40) et (41), il est possible de déterminer les constantes $\hat{\sigma}(\omega)$ et $\hat{\varepsilon}(\omega)$ à partir de la mesure des constantes optiques $n, \kappa$ ou R.
En pratique, ces mesures sont souvent délicates et il peut être préférable de choisir d'autres grandeurs telles que :

- $\Delta$ déphasage introduit par l'échantillon entre les composantes du champ électrique lors de la réflexion, (composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence),

- $\Psi = \text{arc tg}\rho$ où $\rho$ est le rapport des modules de ces mêmes composantes.

Les méthodes de mesures sont très nombreuses et varient suivant le choix et le nombre de constantes que l'on veut déterminer. Nous pouvons cependant éliminer celles où l'on met à profit la transparence de l'échantillon (méthodes par transmission) car nous ne travaillons pas sur des couches minces, et les métaux étudiés sont opaques dans le visible. Il nous reste alors les méthodes par réflexion, que nous avons regroupées en deux catégories :

- celles où l'on mesure une seule grandeur, mais dont la variation doit être déterminée sur un grand domaine spectral ;
- celles où l'on mesure deux grandeurs mais à une longueur d'onde seulement.

1 - Première catégorie

Ce sont les méthodes basées sur le principe de causalité dont les relations de KRAMERS-KRONIG sont la traduction mathématique.

Lorsque deux grandeurs sont liées par une relation linéaire du type $X = \hat{\alpha}(\omega)\ Y$ où $\hat{\alpha}(\omega)$ est une quantité complexe de la forme $\alpha_1(\omega) + i\,\alpha_2(\omega)$ on peut écrire les relations de KRAMERS-KRONIG qui lient les parties réelle et imaginaire de $\hat{\alpha}(\omega)$ :

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega' \alpha_2(\omega')\, d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

et

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\alpha_1(\omega')\, d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

Ces relations générales, que l'on peut appliquer à $\hat{\sigma}(\omega)$, $\hat{\varepsilon}(\omega)$ ou $\hat{n}(\omega)$, permettent en particulier de calculer n et $\chi$ à partir de la mesure du facteur de réflexion R, donné par la formule (41), qui découle elle-même de la relation :

$$r\,e^{i\Delta} = \frac{1 - n - i\chi}{1 + n + i\chi}$$

En pratique, on mesure donc $R = r^2$ sur un certain domaine de fréquences. Le déphasage $\Delta$ nécessaire à la détermination de n et $\chi$ se calcule alors à partir de la relation de KRAMERS-KRONIG :

$$\Delta(\lambda) = \frac{1}{\lambda}\int_0^{\infty} \frac{d\,[\mathrm{Log}\ r(\lambda')]}{d\lambda'}\ \mathrm{Log}\left|\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda' + \lambda}\right| d\lambda'$$

où $\lambda$ est la longueur d'onde.

Cette méthode, relativement simple du point de vue expérimental, présente certains inconvénients quant à l'exploitation des résultats. Tout d'abord on ne peut mesurer R sur tout le spectre de fréquences. Il faut donc extrapoler la courbe R ($\lambda$) vers les faibles et vers les grandes longueurs d'onde. (Pour les basses fréquences où $\omega\tilde{L} \ll 1$ on pourra utiliser par exemple la relation de HAGENS-RUBENS à condition de connaître $\sigma(o)$. Ensuite, la mesure de R dans le visible est assez imprécise, car les métaux ont un facteur de réflexion voisin de l'unité ; de plus, on ne se place pas rigoureusement à l'incidence normale et R dépend alors de l'état de polarisation du faisceau incident.
Enfin, l'exploitation mathématique des résultats en vue du calcul de n et $\chi$ est très laborieuse et nécessite un certain nombre d'approximations.

2 - Deuxième catégorie

Ce sont les méthodes où l'on mesure à chaque longueur d'onde, deux propriétés optiques.
Nous allons les classer en deux groupes :

a) Méthodes photométriques

Elles reposent toutes sur la mesure de facteurs de réflexion. Mais les variantes sont nombreuses. Citons à titre d'exemple la méthode d'ARCHER [13] dans laquelle on détermine le rapport $\rho_\perp/\rho_{//}$ des coefficients de réflexion perpendiculaires et parallèles au plan d'incidence pour divers angles d'incidence $\theta$ ; la méthode de POTTER [14] qui consiste à rechercher et à mesurer le minimum du rapport $\rho_\perp/\rho_{//}$ et le pseudo angle de BREWSTER correspondant $\theta_B$ ; la méthode de SCHMIDT [15] où l'on mesure le rapport $(\rho_{//} - \rho_\perp)/(\rho_{//} + \rho_\perp)$ : on montre que ce rapport passe par un maximum pour la valeur $\theta_B$ de l'angle d'incidence. En faisant varier celui-ci on se place au maximum que l'on mesure en même temps que $\theta_B$.

On remarque donc que toutes ces techniques nécessitent un montage permettant de faire varier l'angle d'incidence. En général, le réglage se fait en jouant sur l'échantillon, dont le plan d'incidence est ho-

rizontal,et sur le banc d'optique le moins chargé. (Le plus souvent c'est celui qui porte le détecteur).

Mais dans notre cas, le plan de réflexion ne peut être qu'horizontal puisque nous travaillons sur des liquides.
Faire varier l'angle d'incidence consisterait alors à orienter convenablement les deux bancs d'optique avec les objets qu'ils portent : source de lumière, monochromateur, lentilles, polariseur etc... Il est évident que de tels réglages, délicats dans des conditions normales, deviennent très difficiles lorsqu'on travaille avec un plan d'incidence vertical. C'est la raison principale pour laquelle nous n'avons pas adopté l'une de ces méthodes.

b) Méthodes ellipsométriques

Dans le cas général, la réflexion métallique transforme une vibration incidente rectiligne en une vibration réfléchie elliptique. L'analyse de celle-ci permet de déterminer $\Delta$ et $\Psi$ pour un angle d'incidence et une longueur d'onde donnés. Ces deux quantités suffisent alors pour calculer n et $\mathcal{K}$.

Une des méthodes les plus anciennes est celle de DRUDE [16] qui met en oeuvre les éléments classiques : polariseur, analyseur, compensateur et, éventuellement, lame quart d'onde. Les observations se faisaient à l'oeil nu. Plus récemment, le développement des capteurs optiques et des appareils électroniques de mesures, ont permis d'améliorer ces techniques classiques, en particulier par l'emploi de faisceaux de lumière modulée. Il existe, ici aussi, de nombreuses variantes, dont la plus simple et la plus répandue est la modulation par découpeur (Chopper). [17], [18], [19], [20], [21]. On rencontre également d'autres types qui utilisent l'effet KERR, ou plus souvent l'effet FARADAY [22], [23].

De façon générale, ou bien la présence d'éléments non achromatiques, tels que des lames quart d'onde, exclu des mesures en fonction de $\lambda$ ou bien le dispositif ne contient pas de tels éléments, mais nécessite quand même divers réglages manuels pour extraire, à chaque longueur d'onde

les informations désirées. (Il faudra par exemple, suivant les cas, changer l'orientation du polariseur ou rechercher un extremum par rotation de l'analyseur, ou règler le compensateur). Pour déterminer n et $\mathcal{K}$ (ou $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$) dans un domaine de fréquences, on est obligé alors de faire des mesures point par point, en répétant ces opérations un grand nombre de fois. Ce procédé présente le désavantage d'augmenter la durée de l'expérience, et par suite d'accroître les chances de contamination de la surface de l'échantillon. En outre, si les points ne sont pas suffisamment resserrés, une irrégularité dans la courbe de réponse (un pic par exemple) peut passer inaperçue.

C'est pourquoi nous avons choisi une méthode ellipsométrique, dont le montage achromatique permet de faire des mesures en continu sur tout le spectre visible, c'est-à-dire sans intervention manuelle pendant tout le balayage. Mise au point par S.N. JASPERSON et S.E. SCHNATTERLY [24], elle repose sur une nouvelle technique de modulation.

La variation périodique de la polarisation du faisceau est telle que les informations relatives à la surface réfléchissante sont obtenues directement par analyse harmonique du signal. La vitesse de défilement du spectre, limitée seulement par la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone, est relativement rapide, et les indications peuvent être enregistrées au fur et à mesure. Selon les conditions expérimentales, les grandeurs ainsi obtenues sont $\cos\Delta$, $\sin\Delta$ ou $(1-\rho^2)/(1+\rho^2)$. Au point de vue précision, cette dernière quantité est plus intéressante à mesurer directement que $\rho$ ou $\rho^2$. En effet, lorsqu'il est supérieur à 0,9 par exemple, $\rho$ doit être mesuré avec dix fois plus de précision que $(1-\rho^2)/(1+\rho^2)$, pour une même incertitude sur les constantes diélectriques. Nous verrons par la suite que cet avantage subsiste encore, bien qu'à un degré moindre pour des valeurs de $\rho$ supérieures à 0,7.

Mais, avant d'exposer le principe de cette méthode, nous allons rappeler brièvement la théorie de la réflexion métallique, afin de définir les diverses grandeurs et de préciser les notations employées par la suite.

## II - REFLEXION METALLIQUE

Considérons un faisceau de lumière parallèle se réfléchissant sur une surface métallique plane. Les rayons incident et réfléchi déterminent le plan d'incidence (PI) et font avec la normale à la surface un angle $\theta_i$ (angle d'incidence).

Soit $\vec{E}_i$ le vecteur champ électrique du faisceau lumineux incident, polarisé rectilignement. On appelle azimuth $\alpha_i$ l'angle que fait le vecteur $\vec{E}_i$ avec le plan d'incidence. On décompose habituellement la vibration $\vec{E}_i$ en deux composantes : $\vec{E}_{i\parallel}$ et $\vec{E}_{i\perp}$, respectivement parallèle et perpendiculaire à PI.

Lors de réflexion, chacun de ces deux vecteurs subit une atténuation et un déphasage. En appelant $\vec{E}_{r_\parallel}$ et $\vec{E}_{r_\perp}$ les composantes réfléchies, nous aurons les relations :

$$\vec{E}_{r_\parallel} / \vec{E}_{i_\parallel} = \rho_\parallel e^{i\phi_\parallel} \qquad (48)$$

et

$$\vec{E}_{r_\perp} / \vec{E}_{i_\perp} = \rho_\perp e^{i\phi_\perp} \qquad (49)$$

dans lesquelles $\rho_\parallel$ et $\rho_\perp$ sont les coefficients de réflexion et $\phi_\parallel$ et $\phi_\perp$ les déphasages relatifs aux vibrations parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence.

Si nous rapprochons ces relations de celles de FRESNEL [25] nous voyons que :

$$\rho_\parallel e^{i\phi_\parallel} = \frac{tg\,(\theta_i - \theta_t)}{tg\,(\theta_i + \theta_t)} \qquad (50)$$

et $$\rho_{\perp} e^{i\phi_{\perp}} = - \frac{\sin (\theta_i - \theta_t)}{\sin (\theta_i + \theta_t)} \qquad (51)$$

où $\theta_t$ est l'angle de réfraction que fait le rayon transmis avec la normale au plan de réflexion.
Le rapport membre à membre des relations (50) et (51) donne :

$$\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} e^{i(\phi_{\perp} - \phi_{\parallel})} = - \frac{\cos (\theta_i - \theta_t)}{\cos (\theta_i + \theta_t)} \qquad (52)$$

On pose alors $\rho = \frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} = \operatorname{tg} \psi$ et $\Delta = \phi_{\parallel} - \phi_{\perp}$

Formons, pour la commodité du calcul, la quantité $(1 - \rho e^{-i\Delta} / 1 + \rho e^{-i\Delta})$ :

$$\frac{1 - \rho e^{-i\Delta}}{1 + \rho e^{-i\Delta}} = - \frac{\cos \theta_i \cos \theta_t}{\sin \theta_i \sin \theta_t} \qquad (53)$$

La loi de DESCARTES $\sin \theta_i = n \sin \theta_t$, qui reste valable pour la réflexion métallique à condition de considérer l'indice complexe $\hat{n} = n + i\chi$, va nous permettre d'éliminer l'angle de réfraction $\theta_t$.

$$\text{Avec } \sin \theta_t = \frac{\sin \theta_i}{\hat{n}}$$

$$\text{et } \cos \theta_t = \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_i}{\hat{n}^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

la relation (53) s'écrit :

$$\frac{1 - \rho e^{-i\Delta}}{1 + \rho e^{-i\Delta}} = \frac{(\hat{n}^2 - \sin^2 \theta_i)^{\frac{1}{2}}}{\sin \theta_i \operatorname{tg} \theta_i} \qquad (54)$$

Développons le premier membre de (54) en remplaçant $\rho e^{-i\Delta}$ par $\operatorname{tg}\psi(\cos\Delta - i \sin\Delta)$ ; il vient après simplifications :

$$\frac{1 - \rho e^{-i\Delta}}{1 + \rho e^{-i\Delta}} = \frac{\cos 2\psi + i \sin 2\psi \sin\Delta}{1 + \sin 2\psi \cos\Delta} \qquad (55)$$

Rapprochons alors les expressions (54) et (55). En élevant au carré et en remplaçant $\hat{n}$ par $n + i\kappa$, on obtient :

$$(n^2 - \kappa^2 + 2in\kappa - \sin^2\theta_i)(1 + \sin 2\psi \cos\Delta)^2 =$$

$$\sin^2\theta_i \operatorname{tg}^2\theta_i (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin\Delta + i \sin 4\psi \sin\Delta)$$

Par identification des parties réelles et imaginaires on aboutit finalement aux deux équations

$$n^2 - \kappa^2 = \sin^2\theta_i \left(1 + \operatorname{tg}^2\theta_i \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2\Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos\Delta)^2}\right) \qquad (56)$$

$$2n\kappa = \sin^2\theta_i \operatorname{tg}^2\theta_i \frac{2 \sin 2\psi \cos 2\psi \sin\Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos\Delta)^2} \qquad (57)$$

Ces deux relations, comparées à (39) et (40) permettent de calculer directement $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, sans passer d'ailleurs par n et $\kappa$, à partir de la mesure des paramètres ellipsométriques $\psi$ et $\Delta$, et de l'angle d'incidence.

Les constantes optiques s'en déduisent simplement par les formules :

$$n = \left\{ \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{58}$$

$$\varkappa = \left\{ \frac{1}{2} \left[ -\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{59}$$

## III - PRINCIPE DE LA METHODE ELLIPSOMETRIQUE EMPLOYEE

La méthode ellipsométrique que nous allons décrire fait intervenir une modulation du faisceau par biréfringence provoquée.
Après avoir étudié les effets de cette dernière sur un faisceau de lumière polarisée rectilignement, nous calculerons l'intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon. L'expression obtenue, différente suivant les conditions expérimentales, est fonction des quantités cos $2\psi$, sin $\Delta$ ou cos $\Delta$

C'est pourquoi nous posons, dès à présent :

$$\cos 2\psi = N = \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \psi}{1 + \operatorname{tg}^2 \psi} = \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2} \tag{60}$$

$$\sin \Delta = S \tag{61}$$

$$\cos \Delta = C \tag{62}$$

Les relations (56) et (57) s'écrivent alors, avec les variables N et S :

$$\varepsilon_1 = \sin^2 \theta_i \left( 1 + \operatorname{tg}^2 \theta_i \; \frac{N^2 - (1 - N^2)\, S}{\left[ 1 \pm (1 - N^2)^{\frac{1}{2}} (1 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \right) \tag{63-a}$$

$$\varepsilon_2 = 2 \sin^2 \theta_i \operatorname{tg}^2 \theta_i \; \frac{NS (1 - N^2)^{\frac{1}{2}}}{\left[ 1 \pm (1 - N^2)^{\frac{1}{2}} (1 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \tag{63-b}$$

et, avec le couple de variables N et C :

$$\begin{cases} \mathcal{E}_1 = \sin^2\theta_i \left( 1 + \operatorname{tg}^2\theta_i \; \dfrac{N^2 - (1 - N^2)(1 - C^2)}{\left[1 + C\,(1 - N^2)^{\frac{1}{2}}\right]^2} \right) & (64\text{-a}) \\ \mathcal{E}_2 = 2 \sin^2\theta_i \operatorname{tg}^2\theta_i \; \dfrac{N\,(1 - N^2)^{\frac{1}{2}}\,(1 - C^2)^{\frac{1}{2}}}{\left[1 + C\,(1 - N^2)^{\frac{1}{2}}\right]^2} & (64\text{-b}) \end{cases}$$

Le signe $\pm$ qui apparaît dans les expressions (63) dépend de la valeur du déphasage relatif $\Delta$. On choisira + ou - selon que $\Delta$ sera compris dans le premier ou dans le deuxième quadrant.

1 - Action d'une biréfringence variable sur une lumière polarisée rectilignement

Considérons un bloc de silice fondue, parfaitement isotrope, taillé en forme de parallèlépipède rectangle. Deux faces sont disposées perpendiculairement au faisceau lumineux et deux autres sont soumises à une compression uniforme.

Il apparaît alors le phénomène bien connu de biréfringence induite, qui se traduit par une différence d'indices $\Delta$ n proportionnelle à la pression [26]. Les lignes neutres correspondantes, $\vec{j}$ et $\vec{i}$ sont respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de la force appliquée et toutes deux perpendiculaires au faisceau lumineux.

Orientée à 45° des lignes neutres, la vibration rectiligne incidente peut s'écrire :

$$\vec{E} = E_o\,\vec{i} + E_o\,\vec{j} \quad ;$$

par suite, la vibration transmise par le bloc biréfringent sera :

$$E_o\,\vec{i} + E_o\,e^{i\phi}\,\vec{j} \qquad (65)$$

où $\phi$ est le déphasage introduit entre les deux composantes de cette vibration.

Si d représente l'épaisseur de silice traversée par la lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda$, le déphasage $\phi$ et la biréfringence $\Delta n$ sont liés par la relation :

$$\phi = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda} \qquad (66)$$

Le type de modulation envisagé ici, consiste à induire une compression sinusoïdale dans le bloc de silice, que nous appellerons désormais modulateur. Il en résulte un déphasage alternatif de la forme :

$$\phi = A \sin \omega t \qquad (67)$$

où l'amplitude A est inversement proportionnelle à la longueur d'onde $\lambda$, en supposant que $\Delta$ n reste constant dans tout le domaine spectral exploré.

Il nous reste à déterminer, maintenant, l'intensité de la lumière ainsi modulée, après réflexion sur une surface métallique. Nous allons faire ce calcul dans les deux cas particuliers suivants :

- $\vec{i}$ et $\vec{j}$ à 45° du plan d'incidence PI de l'échantillon
- $\vec{i}$ et $\vec{j}$ respectivement perpendiculaire et parallèle à PI

## 2 - Intensité réfléchie avec modulateur à 45° de PI

Les conditions expérimentales correspondant à ce cas, sont représentées schématiquement par la figure 1.

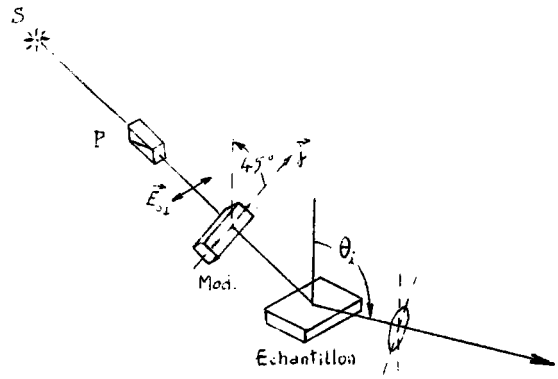



Fig. 1

Les composantes parallèle et perpendiculaire de la vibration modulée qui tombe sur l'échantillon sont respectivement :

$$E_o \cos 45° - E_o e^{i\phi} \cos 45°$$

et $$E_o \cos 45° + E_o e^{i\phi} \cos 45°$$

On a donc à l'entrée de l'échantillon :

$$\begin{cases} E_o \dfrac{\sqrt{2}}{2} (e^{i\phi} - 1) = E_{i_{\parallel}} \\ E_o \dfrac{\sqrt{2}}{2} (e^{i\phi} + 1) = E_{i_{\perp}} \end{cases}$$

Lors de la réflexion, ces composantes subissent une absorption ($\rho_{\parallel}$ et $\rho_{\perp}$) et un déphasage relatif ($\Delta = \phi_{\parallel} - \phi_{\perp}$).
Les relations (48) et (49) donnent alors, pour la vibration réfléchie :

$$\begin{cases} E_o \dfrac{\sqrt{2}}{2} (e^{i\phi} - 1)\rho_{\parallel} e^{i\phi_{\parallel}} = E_{r_{\parallel}} \\ E_o \dfrac{\sqrt{2}}{2} (e^{i\phi} + 1)\rho_{\perp} e^{i\phi_{\perp}} = E_{r_{\perp}} \end{cases}$$

L'intensité résultante à la sortie de l'échantillon s'en déduit simplement :

$$I = E_{r_{//}} E^{*}_{r_{//}} + E_{r_{\perp}} E^{*}_{r_{\perp}}$$

$$= \frac{E_o^2}{2} \left\{ \left[ \rho_{//} e^{i\phi_{//}} (e^{i\phi} - 1) \right] \left[ \rho_{//} e^{-i\phi_{//}} (e^{-i\phi} - 1) \right] + \left[ \rho_{\perp} e^{i\phi_{\perp}} (e^{i\phi} - 1) \right] \left[ \rho_{\perp} e^{-i\phi_{\perp}} (e^{-i\phi} - 1) \right] \right\}$$

$$= E_o^2 \left[ \rho_{//}^2 (1 - \cos\phi) + \rho_{\perp}^2 (1 + \cos\phi) \right]$$

$$= E_o^2 (\rho_{//}^2 + \rho_{\perp}^2)\left(1 + \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2} \cos\phi\right)$$

Soit finalement, en posant $E_o^2 (\rho_{//}^2 + \rho_{\perp}^2) = I_o$, et compte tenu de (60) :

$$\boxed{I = I_o (1 + N \cos\phi)} \qquad (68)$$

3 - Intensité réfléchie avec lignes neutres du modulateur // et ⊥ à PI

Dans le deuxième montage expérimental, les lignes neutres $\vec{i}$ et $\vec{j}$ du modulateur sont respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence (figure 2). D'autre part, la vibration réfléchie sera reçue sur un analyseur orienté parallèlement au polariseur, c'est-à-dire ne laissant passer que des vibrations à 45° du plan d'incidence.

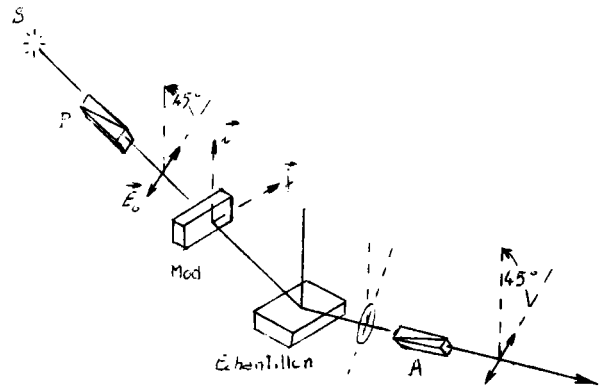



Fig. 2

La relation (65) est toujours valable, mais les composantes $E_o e^{i\phi} \vec{j}$ et $E_o \vec{i}$ qui sortent du déphaseur sont maintenant respectivement dans le plan d'incidence et dans le plan de réfexion. De sorte qu'à la sortie de l'échantillon nous aurons :

$$E_o\ e^{i\phi}\ \rho_{//}\ e^{i\phi_{//}} = E'_{r_{//}}$$

$$E_o\ \rho_{\perp}\ e^{i\phi_{\perp}} = E'_{r_{\perp}}$$

La vibration elliptique résultante traverse l'analyseur pour donner une rectiligne :

$$|R| = (E_o\ e^{i\phi}\ \rho_{//}\ e^{i\phi_{//}} + E_o\ \rho_{\perp}\ e^{i\phi_{\perp}})\ \frac{\sqrt{2}}{2},$$

dont l'intensité a pour expression :

$$I' = RR^* = \frac{E_o^2}{2}\ (\rho_{//}\ e^{i(\phi+\phi_{//})} + \rho_{\perp}\ e^{i\phi_{\perp}})(\rho_{//}\ e^{-i(\phi+\phi_{//})} + \rho_{\perp}\ e^{-i\phi_{\perp}})$$

$$= \frac{E_o^2}{2}\left[\rho_{//}^2 + \rho_{\perp}^2 + \rho_{//}\rho_{\perp}(e^{i(\phi+\Delta)} + e^{-i(\phi+\Delta)}\right]$$

$$= \frac{E_o^2}{2} \left(\rho_{//}^2 + \rho_{\perp}^2\right) \left[1 + \frac{2\rho_{//}\rho_{\perp}}{\rho_{//}^2 + \rho_{\perp}^2} \cos(\phi + \Delta)\right]$$

Soit finalement :

$$\boxed{I' = I'_o \left[1 + \frac{2\rho}{1+\rho^2} \cos(\phi + \Delta)\right]} \qquad (69)$$

4 - Conclusion

Nous avons obtenu dans chacune des conditions expérimentales envisagées, l'expression de l'intensité lumineuse réfléchie par une surface métallique. (Formules 68 et 69)
Faisons apparaître dans ces relations, les quantités N, S et C que nous devons mesurer. Les relations (63) ou (64) nous permettrons alors de calculer $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$.

D'après (67), $\phi = A \sin \omega t$ ; sin $\phi$ et cos $\phi$ peuvent être développés en une suite d'harmoniques, dont les amplitudes s'expriment [27] en termes de fonctions de BESSEL d'argument A :

$$\cos \phi = \cos(A \sin \omega t) = J_o(A) + 2 J_2(A) \cos 2\omega t + 2 J_4(A) \cos 4\omega t + \ldots$$

$$\sin \phi = \sin(A \sin \omega t) = 2 J_1(A) \sin \omega t + 2 J_3(A) \sin 3\omega t + \ldots$$

Les mesures se limitant aux pulsations $\omega$ et $2\omega$, nous ne retiendrons que ces termes dans les développements.

Les formules (68) et (69) s'écrivent alors :

$$I = I_o \left[1 + N \left(J_o (A) + 2 J_2 (A) \cos 2 \omega t\right)\right] \qquad (70)$$

$$\text{et } I' = I'_o \left[1 + \frac{2\rho}{1+\rho^2} \left(J_o (A) + 2 J_2 (A) \cos 2 \omega t\right) C \right.$$

$$\left. + \frac{2\rho}{1-\rho^2} \left(2 J_1 (A) \sin \omega t\right) S \right] \qquad (71)$$

Le principe de détermination des paramètres N, S et C apparaît clairement sur ces expressions : dans chaque cas, l'intensité contient un terme continu, et un terme alternatif proportionnel à l'un des paramètres. La composante alternative de fréquence angulaire $\omega$ (fréquence de modulation) est donc proportionnelle à S. Les termes de pulsation $2\omega$, donneront N ou C selon les conditions expérimentales.

Mais en pratique, ce principe n'est pas directement applicable, car les termes $J_o$, $J_1$ et $J_2$ sont inconnus. La méthode de mesures est en fait plus élaborée. Comme elle repose essentiellement sur les éléments du montage, nous sommes amenés à décrire celui-ci, avant d'exposer le processus expérimental.

## IV - DESCRIPTION DES ELEMENTS DE L'ELLIPSOMETRE

La lumière est produite par un arc au xénon et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur Huet type M25. Avec un réseau à 610 traits par millimètre, blazé à 5° 15', le domaine explorable est compris entre 3 000 et 7 500 Å. Le pouvoir de résolution étant alors de 60 Å/mm, on obtiendra aisément une largeur spectrale d'environ 10 Å. A la sortie du monochromateur, on forme un faisceau de lumière parallèle à l'aide d'un système classique de lentilles et de diaphragmes. Ce faisceau traverse ensuite le polariseur et le modulateur, puis se réfléchit sur l'échantillon avant d'être détecté par un photomultiplicateur. Les signaux alternatifs sont analysés par un amplificateur à détection synchrone suivi d'un enregistreur XY, et, éventuellement, d'une unité de transfert de données avec imprimante.

Un analyseur intervient également dans le système optique : on le place avant ou après l'échantillon selon les grandeurs que l'on veut mesurer. Le polariseur et l'analyseur sont des prismes de GLAZEBROOK qui absorbent peu la lumière et dont les propriétés optiques sont indépendantes de la longueur d'onde. Ils sont montés sur des cercles divisés, gradués en degrés et dont le vernier au 1/60$^{è}$ permet d'apprécier la minute.

Enfin, un système déphaseur sert accessoirement à modifier le déphasage $\Delta$ entre $E_{\parallel}$ et $E_{\perp}$. Son utilisation sera précisée par la suite.

Parmi tous ces organes, certains ont fait l'objet d'une étude particulière. Nous allons les décrire de façon plus détaillée.

## 1 - Modulateur

Le modulateur est formé de deux blocs parallèlépipédiques de mêmes dimensions (50 x 20 x 10 mm), l'un en quartz piézoélectrique, l'autre en silice fondue sans biréfringence, collés bout à bout et reposant sur deux couteaux parallèles de plexiglass (Fig. 3).

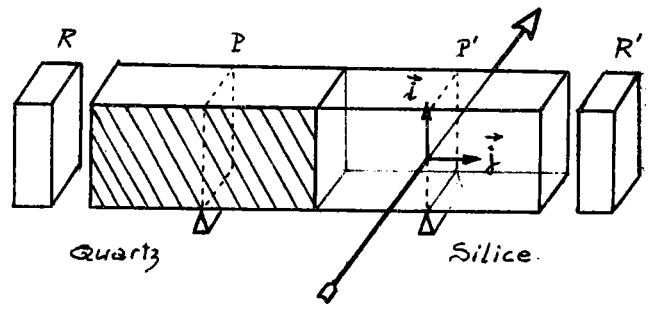



Fig. 3

Le quartz fait partie d'un montage électronique où il joue le

rôle du circuit oscillant. L'ensemble délivre une tension en créneaux de fréquence 50 KHz environ. (En vérifiant la stabilité des oscillations, nous avons mesuré 53 650 $\pm$ 1 Hz).

Le quartz est donc un transducteur électromécanique qui, soumis à une tension alternative, induit des contraintes périodiques dans le bloc de silice. L'ensemble, par un phénomène d'ondes stationnaires, entre alors en résonance sur un mode uniaxial dirigé suivant l'axe $\vec{j}$. D'une part, la vitesse de propagation des ondes sonores dans le quartz et dans la silice est d'environ 5000 m/s [28], de sorte qu'à 50 KHz la longueur d'onde est de 10 cm. D'autre part, les extrémités libres sont nécessairement des ventres de vibration. Il en résulte, avec les dimensions adoptées, que le collage est aussi à un ventre de vibration et que les plans médians P et P' parallèles aux faces collées de chaque barreau correspondent à des noeuds. Les deux couteaux sur lesquels repose le modulateur doivent donc être placés au centre de chaque bloc. Pour augmenter l'amplitude des oscillations, on dispose de part et d'autre du barreau deux plaques métalliques polies (R et R') parallèles qui réfléchissent le rayonnement acoustique produit par la face libre. La distance entre ces réflecteurs et le modulateur est règlée avec précision pour obtenir une interférence constructive entre les faisceaux ultrasoniques incident et réfléchi.

Au point de vue optique, le plan P' est à un ventre de pression. L'axe du faisceau lumineux sera donc placé dans ce plan, perpendiculaire aux faces 50 x 20 en leur centre. Les vibrations lumineuses parallèles à P' sont insensibles aux variations de pression. Par contre, l'indice de réfraction relatif à l'axe $\vec{j}$ étant affecté par les contraintes périodiques longitudinales, la vitesse de propagation des vibrations lumineuses perpendiculaires à P' sera modulée alternativement.
C'est ce résultat qui a été exprimé par la formule (65).

Nous avons vu également que le déphasage $\phi$ entre deux composantes parallèle et perpendiculaire à P' est inversement proportionnel à la longueur d'onde (66).

Comme par la suite nous serons amenés à maintenir $\phi$ constant,

nous avons dû, pour faire des mesures en fonction de $\lambda$, asservir la tension V d'alimentation du modulateur au défilement du spectre. Le circuit de commande (Fig. 4) est constitué par un tube triode dont la grille est

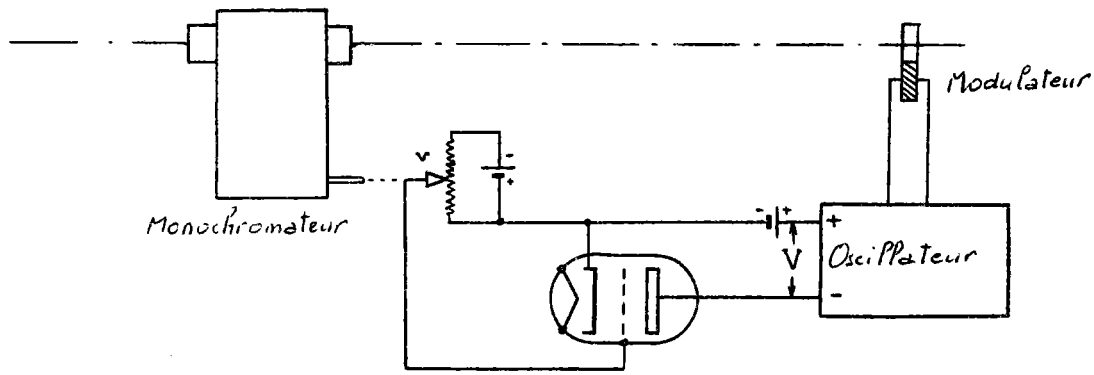



Fig. 4

polarisée par une tension v, proportionnelle à $\lambda$, délivrée par un potentiomètre multitours monté sur l'axe du monochromateur.

La linéarité de cet asservissement est une condition impérative qui a fait l'objet d'une attention toute particulière. La figure 5 représente la variation de V en fonction de $\lambda$. Entre 3 000 et 6 500 Å, l'écart maximum au milieu de la courbe est inférieur à 1 %. En pratique, un réglage à 4 000 et à 5 500 Å, qui sera décrit ultérieurement, permet d'obtenir une réponse dont le défaut de linéarité entre 3 500 et 6 000 Å n'excède pas 0,1 %. Le temps de réponse du système reste toujours négligeable par rapport à la vitesse de défilement du spectre.

D'autre part, la tension de référence qui commande l'amplificateur à détection synchrone est prélevée sur l'oscillateur. Pour maintenir son niveau constant, lorsque la tension d'alimentation V varie en fonction de $\lambda$, nous avons réalisé un circuit de mise en forme qui délivre une sinusoïde à la fréquence d'oscillations, et dont l'amplitude reste fixe dès que V est supérieur à 5 V.

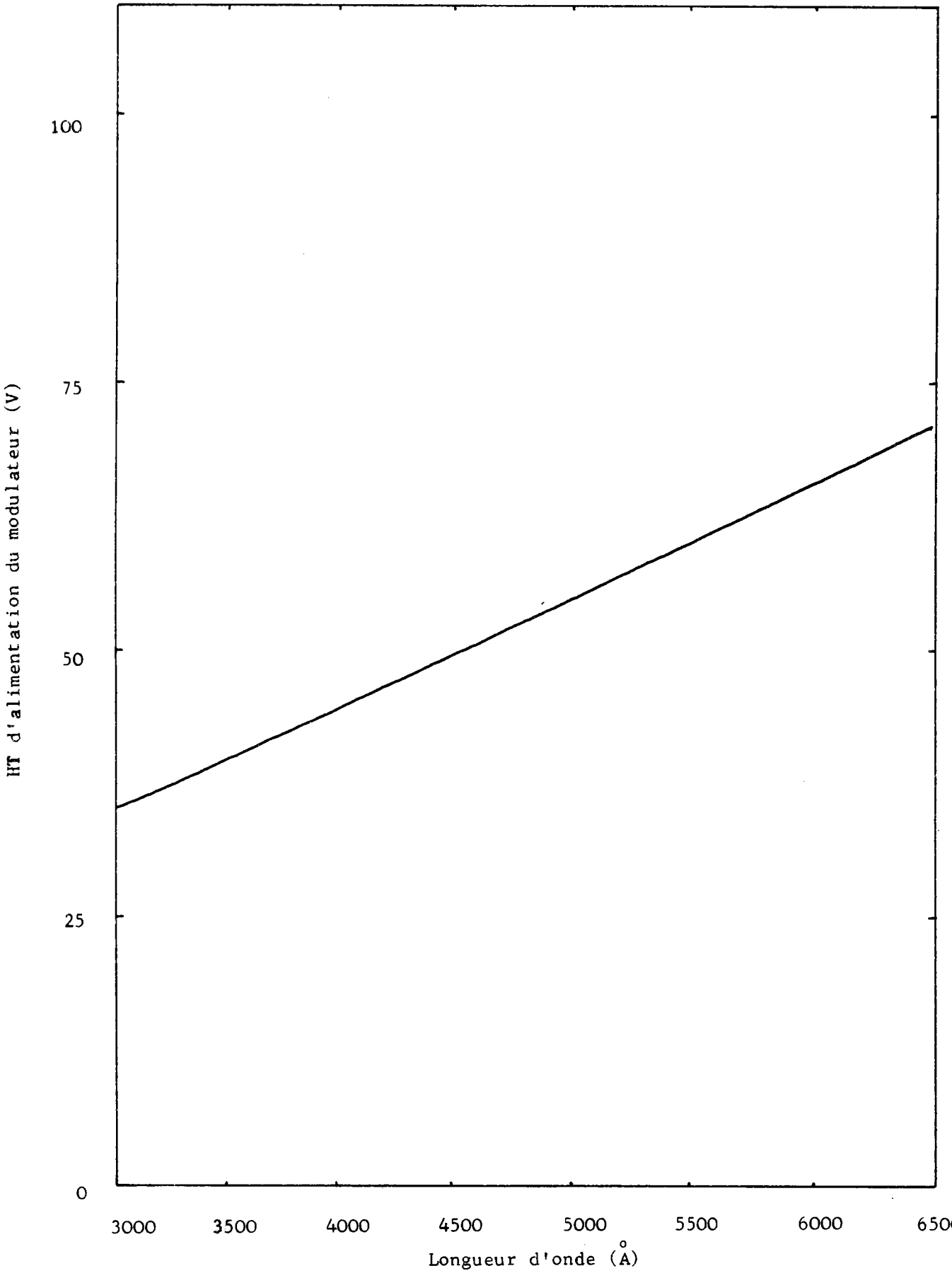



Fig. 5 : Courbe de réponse de l'asservissement du modulateur en fonction de la longueur d'onde.

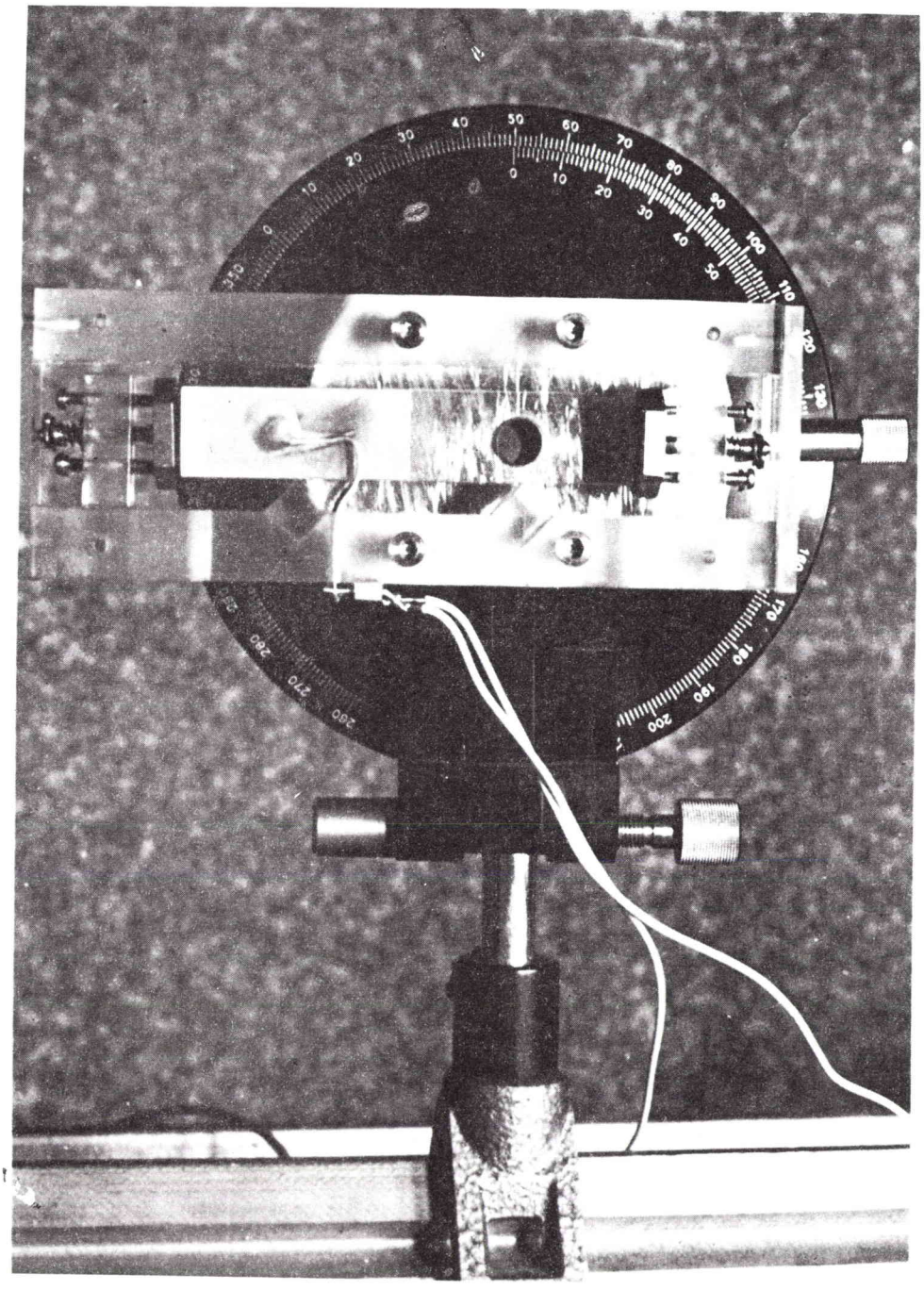


Fig. 6 : Vue du modulateur en cours d'essais. Les réflecteurs sont visibles à chaque extrémité du barreau.

Une vue du modulateur en cours d'essais est donnée par la figure 6.

2 - Déphaseur

Dans la procédure expérimentale, on sera amené à rendre les termes cos $\Delta$ ou sin $\Delta$ égaux à 1. Pour cela, on introduit entre les composantes de la vibration incidente un déphasage ajustable qui vient s'ajouter ou se retrancher à $\Delta$ selon le cas.

Le déphaseur est constitué par un bloc de silice fondue, rendu plus ou moins biréfringent par compression, et dont les lignes neutres sont orientées parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence. C'est un parallèlépipède rectangle de dimensions 20 x 10 x 10 mm, dont les faces 20 x 20, polies optiquement, sont placées perpendiculairement au faisceau. Une pression uniforme, exercée entre deux faces opposées 20 x 10, donne à la silice les propriétés d'un cristal uniaxe négatif. Pour obtenir, dans les cas extrêmes, une différence de marche de $\lambda/2$, il faut appliquer une force d'environ 2 000 N. [26]. Comme d'autre part toute intervention manuelle sur les bancs d'optique entraîne des ondulations à la surface de l'échantillon liquide, nous avons utilisé un vérin hydraulique pour créer cette force.

L'installation, commandée à partir d'un réseau d'air comprimé à 6 Bars est schématisée sur la figure 7. Pour ne pas placer sur le banc d'optique un système trop encombrant, nous avons choisi un vérin hydraulique de petites dimensions, travaillant sous pression plus forte (jusqu'à

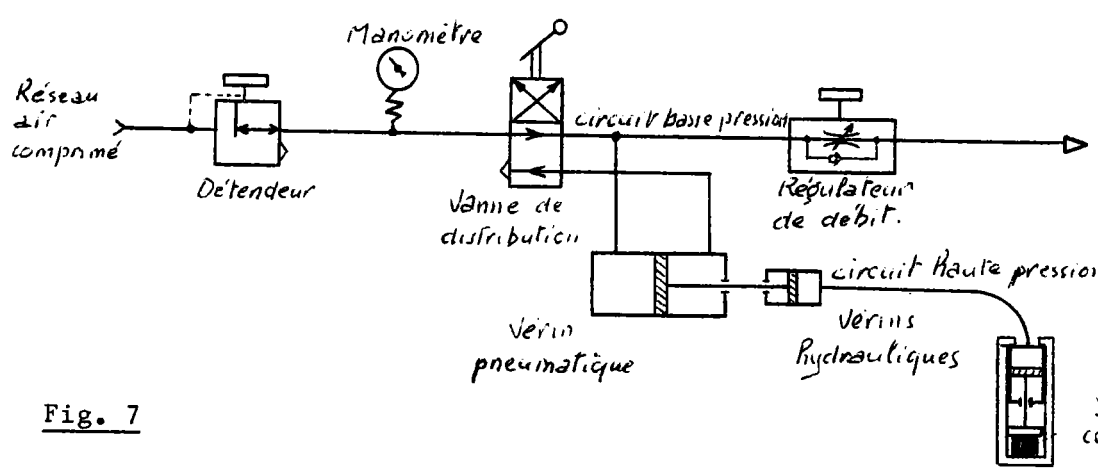



Fig. 7

BU METZ

100 Bars). Le convertisseur de pression est constitué par un deuxième vérin hydraulique, identique au premier, et accouplé à un vérin pneumatique.

Pour les réglages, on augmente la pression à l'aide du détendeur jusqu'à dépasser légèrement la bonne valeur ; on ajuste alors le déphasage par le régulateur de débit, qui joue le rôle d'une fuite. Il faut environ 4 Bars pour obtenir un déphasage de 180°.

Le déphaseur est monté sur un support rotatif, et un système de vis micrométriques assure une orientation précise des lignes neutres du bloc biréfringent.

3 - Détection des signaux lumineux

Nous avons utilisé un photomultiplicateur RCA type 1P28. Il apparaîtra par la suite la nécessité de mesurer le rapport entre les composantes alternative et continue des signaux détectés. Or, au cours du balayage spectral, l'amplitude moyenne des signaux délivrés ne varie pas seulement en fonction de la surface réfléchissante, mais aussi en fonction de la transmittance des éléments d'optique, de la sensibilité du photomultiplicateur et des caractéristiques de la lampe à arc. Plutôt que de mesurer séparément ces deux composantes, on préfère maintenir le niveau continu constant ce qui revient à diviser chacune d'elles par un même nombre. Ainsi, une seule mesure suffit pour connaître leur rapport.

Pour cela, nous avons réalisé un asservissement qui maintient le courant moyen constant (donc indépendant de l'intensité lumineuse) à la sortie du photomultiplicateur. Dans ces conditions, la composante alternative détectée est proportionnelle au rapport entre les intensités lumineuses alternative et continue.

La figure 8 représente le schéma de l'installation. Le photomultiplicateur délivre une tension continue, modulée par le signal à mesurer. Cette tension, appliquée d'abord à un amplificateur opérationnel de gain

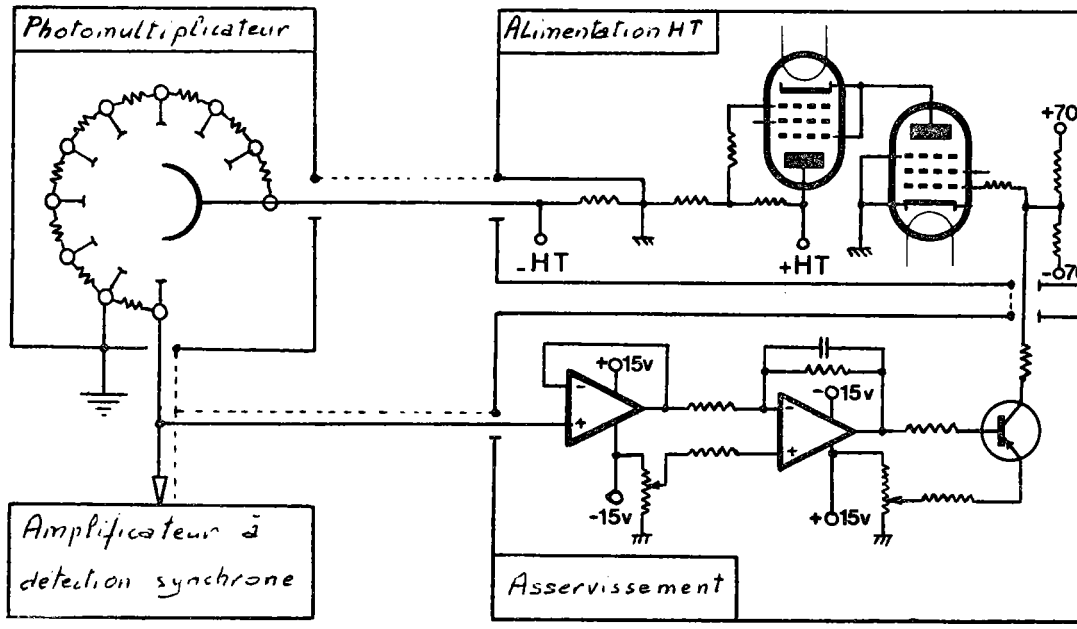
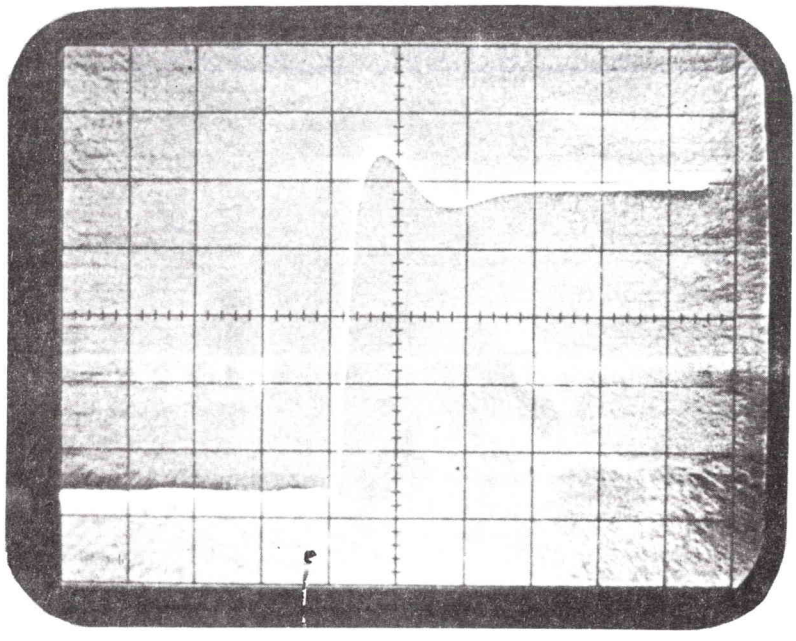


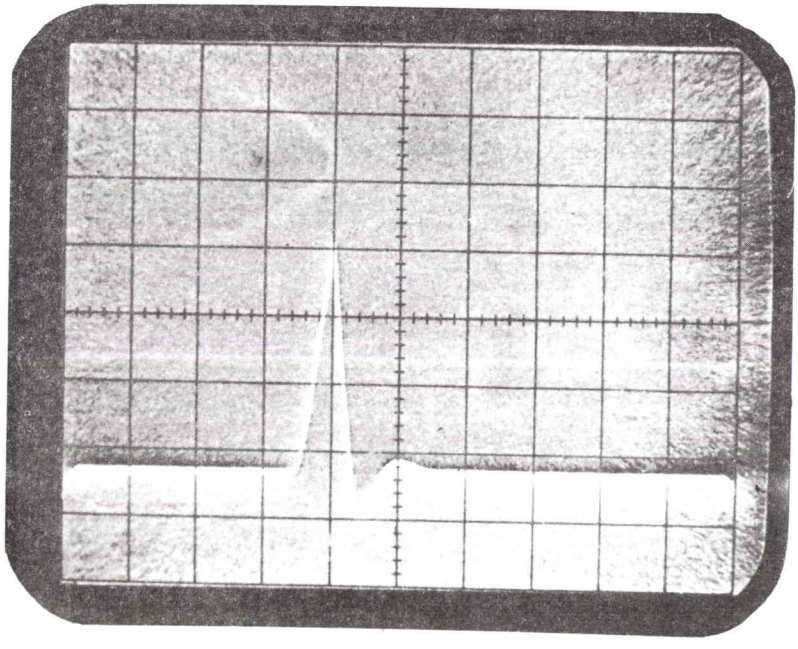

Fig. 8

unité (pour avoir une très grande impédance d'entrée) est ensuite comparée à une tension de référence qui fixe le niveau continu. Un amplificateur différentiel donne alors une tension proportionnelle à la différence algébrique. Son circuit de contre réaction renferme une capacité qui limite à 5 KHz sa bande passante ; ainsi le système est insensible aux fréquences 50 et 100 KHz des signaux à mesurer. Enfin, un transistor fait varier le potentiel de grille d'un tube de commande dans l'alimentation haute tension (HT) du photomultiplicateur. Selon que le niveau de sortie de ce dernier deviendra supérieur ou inférieur à la tension de référence, la haute tension chutera ou augmentera pour le ramener à l'égalité.

Le temps de réponse est ici un critère important, car l'asservissement ne doit pas corriger seulement les variations lentes de lumière dues au défilement du spectre, mais aussi les fluctuations éventuelles de l'arc, qui peuvent être relativement rapides. (Quelques dizaines de millisecondes). L'étude de la réponse du système à un échelon ou une impulsion lumineuse (Fig. 9) a permis de déterminer une fréquence de coupure à -6dB



- a -



- b -

Fig. 9 a) Réponse indicielle de l'asservissement (Vitesse de balavage : 10 ms/division). La courbe représente la variation de la H.T. lorsqu'un échelon de lumière est appliqué au photomultiplicateur.

b) Réponse impulsionnelle (Vitesse de balayage : 20 ms/division) L'enregistrement correspond à une impulsion lumineuse de durée 10 ms.

de l'ordre de 220 Hz. Ceci correspond à un temps de montée d'environ 2 à 3 ms. D'autre part, le dépassement balistique qui n'excède pas 13 % est très acceptable, puisqu'en pratique on tolère jusqu'à 30 %. Enfin, le petit nombre d'oscillations est la preuve d'un amortissement suffisant. A titre de vérification, nous avons pu constater que les variations d'intensité (à 100 Hz) d'une lampe à incandescence alimentée en 50 Hz étaient parfaitement corrigées.

L'efficacité de l'asservissement est illustrée par la figure 10. La courbe du bas représente la réponse spectrale du système optique, y compris la source de lumière et le photomultiplicateur, pour une tension d'alimentation fixe. Lorsque ce dernier est asservi (courbe du milieu), le signal détecté reste constant, tout au moins dans le domaine de variation de la haute tension. Les fluctuations, inférieures à 0,5 % dans la zone de plus forte luminosité, ne dépassent pas 0,05 % au delà. Nous avons également enregistré le comportement correspondant de la haute tension (courbe du haut).

Les signaux alternatifs détectés par le photomultiplicateur sont mesurés par un amplificateur à détection synchrone, puis enregistrés directement en fonction de la longueur d'onde. Pour cela, on utilise un enregistreur XY dont l'entrée X est branchée sur la tension d'alimentation du modulateur, qui est proportionnelle à $\lambda$. Simultanément, il nous a été possible de faire les mesures à l'aide d'un voltmètre numérique suivi d'une imprimante. Ce mode d'enregistrement, couplé au précédent, a l'avantage de donner les résultats en clair, prêts à être exploités sur une calculatrice programmable.

La figure 11 représente le schéma de principe de l'appareil complet, dont une vue d'ensemble est donnée par la figure 12.

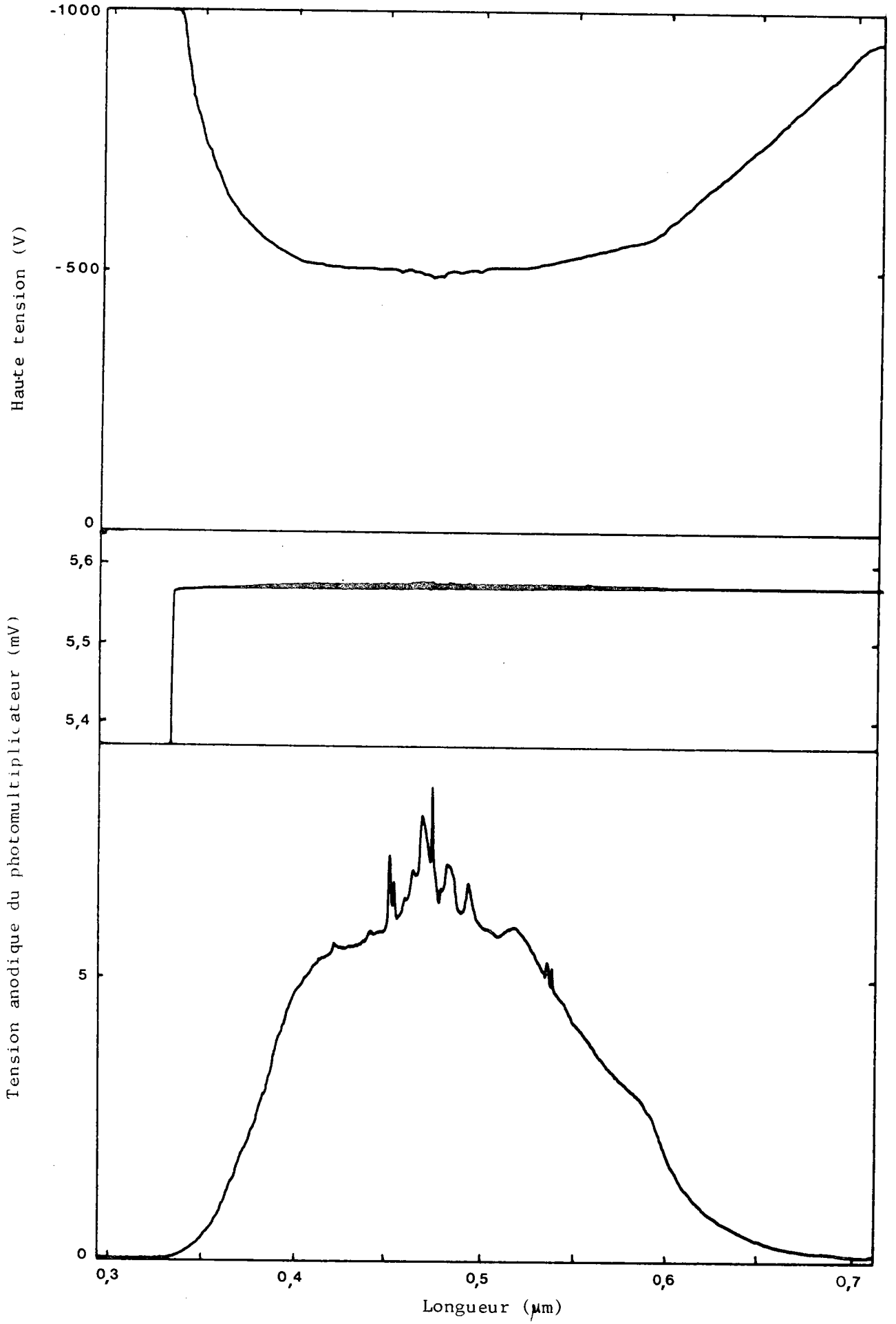



Fig. 10 - En bas : réponse du photomultiplicateur sans asservissement
Au milieu : réponse du photomultiplicateur asservi
En haut : variation correspondante de la HT d'alimentation

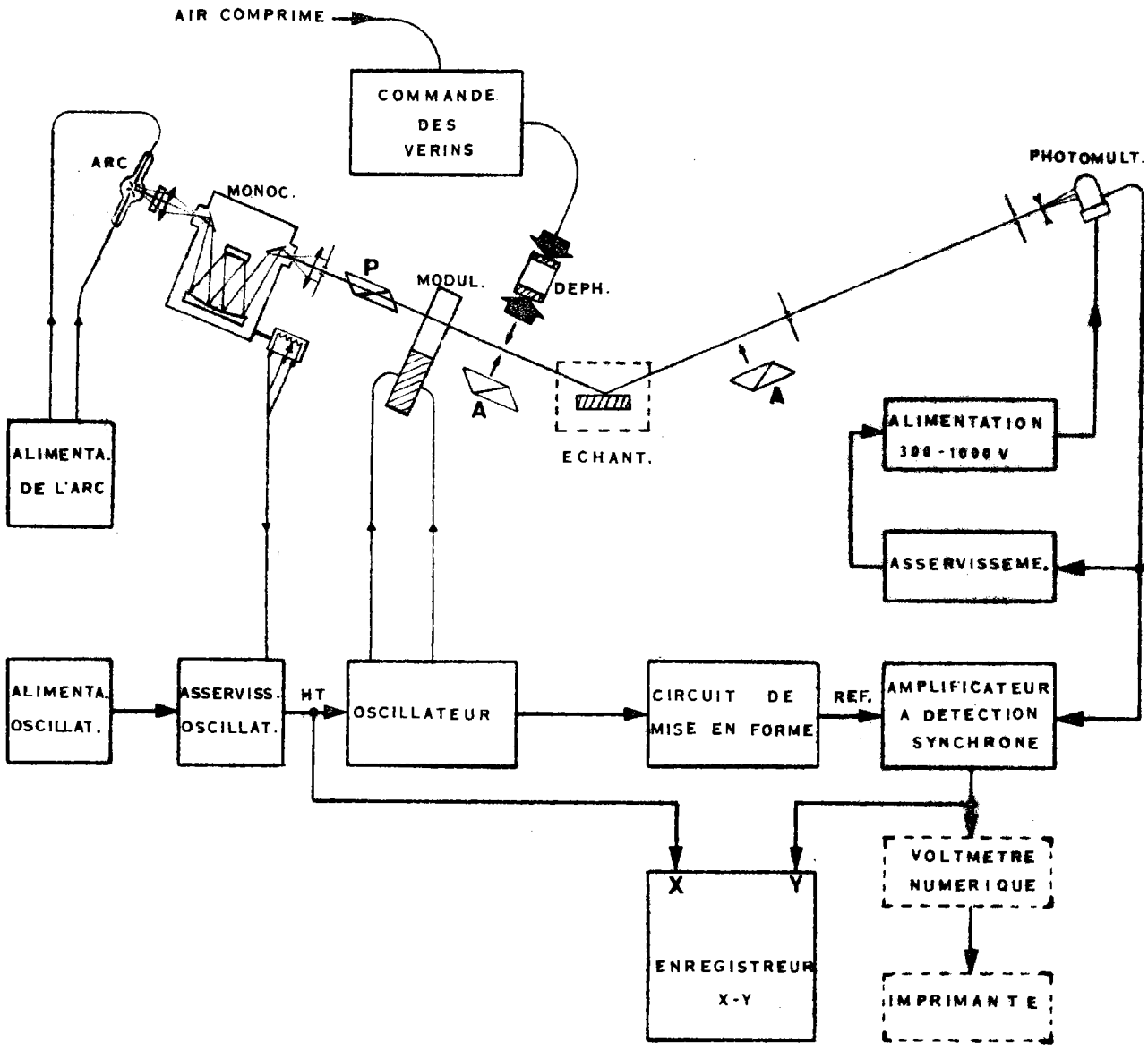



Fig. 11 Représentation schématique du montage optique et des éléments de commande et de mesure associés.

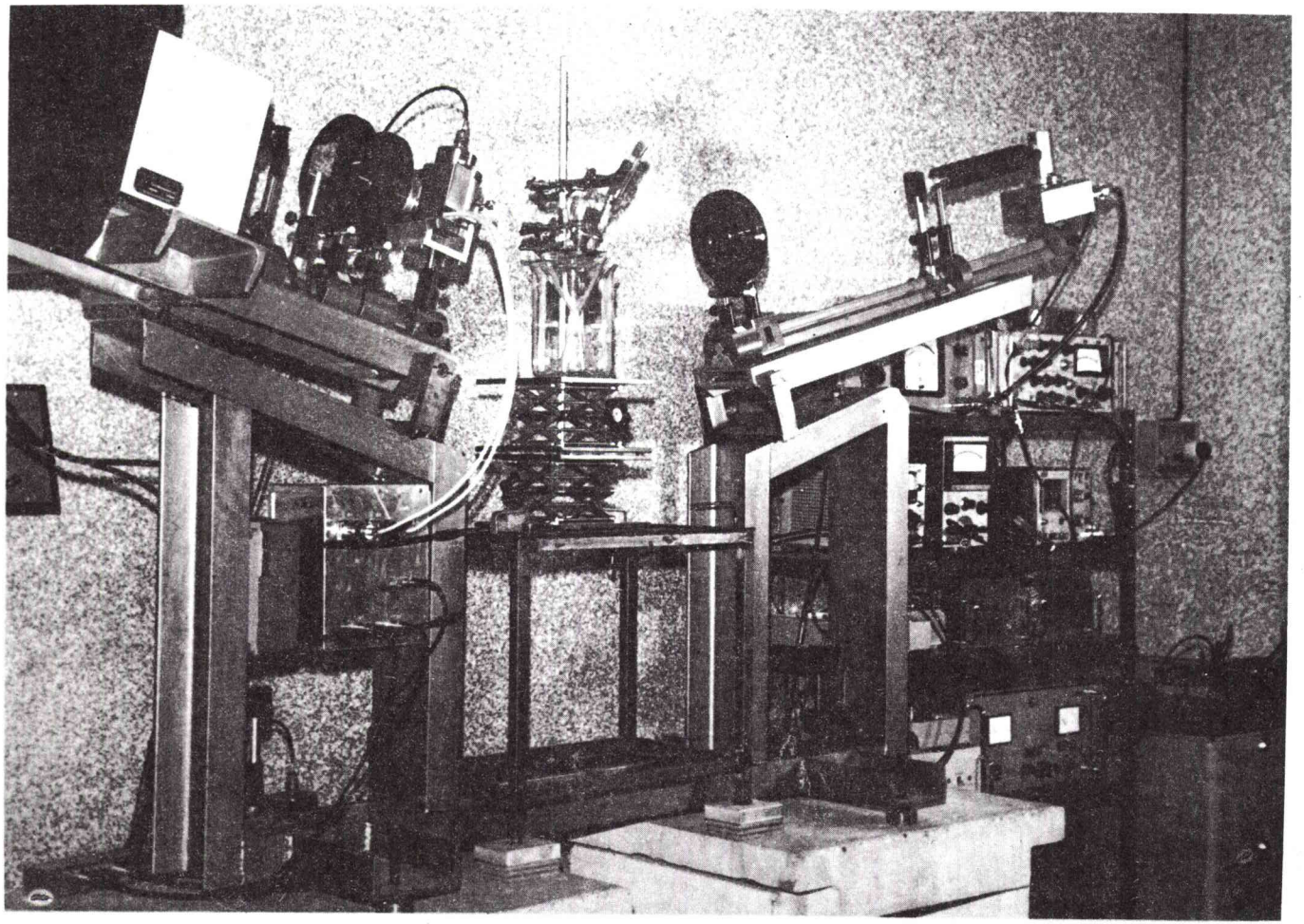


Fig. 12 Vue générale de l'ellipsomètre

La disposition des éléments correspond à la mesure des quantités $C_2$ et $S_2$

## V - PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les formules (70) et (71) nous ont donné, selon les conditions expérimentales, l'expression de l'intensité lumineuse après réflexion. On a vu par ailleurs que le photomultiplicateur étant asservi, la tension alternative mesurée par la détection synchrone est proportionnelle au rapport des composantes alternatives et continues de cette même intensité. C'est là un avantage supplémentaire de l'asservissement, car dans ce rapport les termes inconnus $I_o$ et $I'_o$ s'éliminent.

Le signal de pulsation $2\omega$ qui apparaît dans (70) est donc proportionnel à la quantité :

$$n = \frac{2\, J_2\,(A)\, N}{1 + N\, J_o\,(A)} \qquad (72)$$

Ce même signal, mesuré dans les conditions relatives à (71) donne :

$$c = \frac{(2\rho/1+\rho^2)(2\, J_2\,(A)\, C)}{1 + (2\rho/1+\rho^2)\, J_o\,(A) C} \qquad (73)$$

Enfin, le fondamental, de fréquence angulaire $\omega$, aura pour expression :

$$s = \frac{(2\rho/1-\rho^2)(2\, J_1(A)\, S)}{1 + (2\rho/1+\rho^2)\, J_o\,(A)\, C} \qquad (74)$$

Les termes $J_o\,(A)$, $J_1\,(A)$ et $J_2\,(A)$ sont autant d'inconnues difficiles à déterminer avec précision. Par contre, une simplification considérable consiste à annuler le terme $J_o\,(A)$ en réglant à 138° (2,4 rd) la valeur de A du déphasage introduit par le modulateur.

A ce premier zéro de la fonction $J_0(A)$ correspondent des valeurs de $J_1(A)$ et $J_2(A)$ de l'ordre de 90 % de leur maximum respectif. Or, pour mesurer N et C avec une bonne précision, il est nécessaire que $J_1(A)$ et $J_2(A)$ soient proches de leur maximum. La valeur $A = 138°$ nous place donc dans des conditions expérimentales satisfaisantes.

$$n_1 = 2\, J_2(A)\, N \tag{75}$$

$$c_1 = \frac{4\rho}{1+\rho^2}\, J_2(A)\, C \tag{76}$$

$$s_1 = \frac{4\rho}{1-\rho^2}\, J_1(A)\, C \tag{77}$$

1 - Détermination de N

Après avoir mesuré $n_1$, on place, juste avant l'échantillon, un analyseur orienté perpendiculairement au plan d'incidence. La vibration $E_{//}$ étant inexistante, tout se passe alors comme si $\rho$ était nul. Par suite, d'après (60), $N = 1$.
On mesure alors :

$$n_2 = 2\, J_2(A)$$

Rapprochée de (75), cette relation permet de déterminer N :

$$\boxed{N = n_1/n_2}$$

2 - Détermination de C

Comme pour N, l'amplificateur synchrone reste calé sur la fréquence angulaire $2\omega$. On place le déphaseur juste avant l'échantillon et l'on recherche, en jouant sur la pression, un maximum de $c_1$, qui corres-

pond à $C = \cos(\Delta + \Delta') = 1$.

On mesure alors la quantité :

$$c_2 = \frac{4\rho}{1+\rho^2} J_2(A),$$

qui, portée dans l'expression (76) donne :

$$\boxed{C = c_1/c_2}$$

3 - Détermination de S

On opère comme pour C, mais la mesure porte sur le signal de pulsation $\omega$. Le déphaseur est réglé pour avoir :

$$S = \sin(\Delta + \Delta'') = 1$$

D'où : $$s_2 = \frac{4\rho}{1-\rho^2} J_1(A)$$

Par suite, S s'obtient simplement par le rapport :

$$\boxed{S = s_1/s_2}$$

En pratique, un seul des deux paramètres S ou C suffit pour déterminer n et $\gamma$. Pour faire le calcul, on choisit le plus petit des deux, car sa détermination présente le maximum de sensibilité.

4 - Réglage de $J_o(A) = 0$

Cette opération doit se faire avant de commencer les mesures. On se place dans les conditions où l'on mesure $n_2$, c'est-à-dire avec l'analyseur perpendiculaire au plan d'incidence et placé avant l'échantillon. On supprime alors l'asservissement du photomultiplicateur et on mesure, à la sortie de celui-ci, le signal continu proportionnel aux termes continus de l'intensité lumineuse, soit d'après (70) :

$$I = I'_o \left[1 + J_o(A)\right]$$

En l'absence de modulation, $A = 0$ et $J_o(o) = 1$ ; on mesure alors un courant proportionnel à $2\ I'_o$. Puis on règle la tension d'alimentation du modulateur pour avoir un courant moitié, correspondant à $I'_o$, donc obtenu pour $J_o(A) = 0$. On n'a pas besoin de refaire ce réglage à chaque longueur d'onde ; il suffit de contrôler quelques points, car l'asservissement du modulateur a été ajusté pour maintenir A constant sur tout le domaine.

Il existe un autre moyen, moins rapide, de rechercher ou de contrôler le zéro de $J_o(A)$, mais qui permet parallèlement de vérifier la bonne marche de l'appareil, y compris les réglages optiques. Reprenons l'équation (72) et plaçons nous, à longueur d'onde fixe, dans le cas où $N = 1$ (Condition de mesure de $n_2$). L'amplificateur à détection synchrone mesure alors une quantité :

$$n = \frac{2\ J_2(A)}{1 + J_o(A)}$$

En faisant varier la tension d'alimentation du modulateur, on doit générer la fonction $n(A)$ que l'on peut tracer à la fois théoriquement et expérimentalement. L'axe des abcisses sera gradué respectivement en radians et en volts. On fait coïncider le maximum des deux courbes et leur intersection autre que l'origine avec l'axe des x. Si elles se supperposent parfaitement, on en déduit la tension qui correspond à $J_o(A) = 0$.
La figure 13 représente un tel tracé, effectué à 4000 Å.

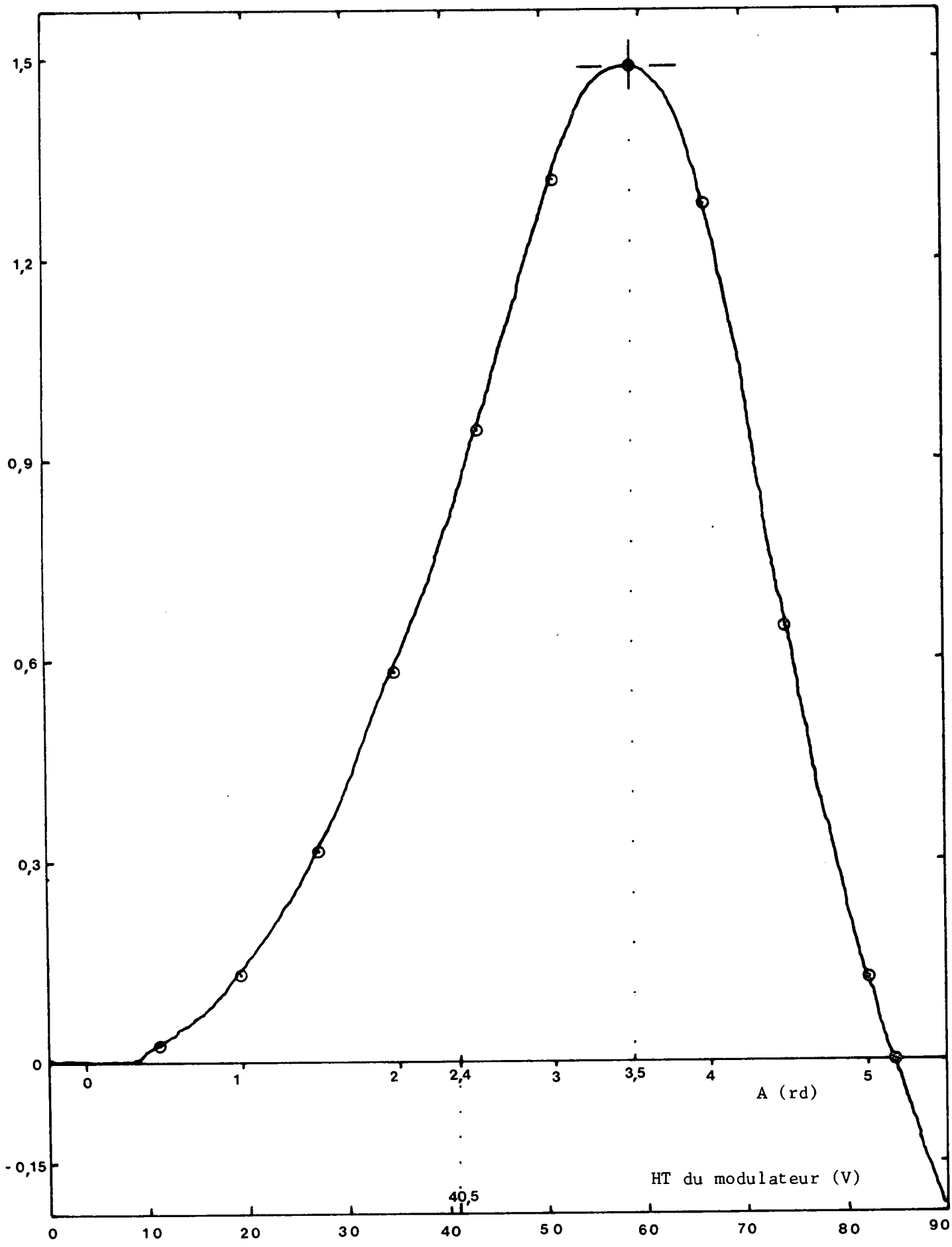



Fig. 13 - Tracé expérimental du paramètre n (A). Les points encerclés correspondent à des valeurs calculées.

On constate que les écarts entre les deux courbes n'excèdent pas 0,5 V, ce qui correspond à 0,03 rd. $J_o(A)$ diffère alors de zéro de $\pm$ 0,015 ; sa contribution reste donc négligeable.

5 - Mesure de l'angle d'incidence

Un faisceau laser, rigoureusement parallèle au banc, traverse deux diaphragmes circulaires de 1 mm d'ouverture, distants d'environ 1 m.

La mesure de l'angle d'incidence $\theta_i$ repose sur le principe d'horizontalité des liquides. On place, à l'intersection des axes optiques des deux bancs, une surface plane réfléchissante. Comme on utilise du mercure, l'aire doit être suffisante pour qu'il n'y ait pas d'effet de ménisques. L'inclinaison des bancs est ensuite réglée pour que le faisceau réfléchi passe à la fois dans les deux diaphragmes ; il est alors parallèle au banc. Il suffit de mesurer l'angle $\frac{\pi}{2} - \theta_i$ que fait ce dernier avec l'horizontale. On utilise pour cela un niveau de précision, gradué en minutes.

## VI - CRITIQUE DE LA METHODE

### 1 - Domaine spectral explorable

La réponse spectrale de l'ellipsomètre a été donnée à la figure 10. D'après cet enregistrement, il est possible de faire des mesures entre 3500 et 6000 Å. Ce sont là des valeurs extrêmes. En effet, on est limité vers l'ultra-violet par la transmission des éléments d'optique et vers l'infrarouge par la réponse spectrale du photomultiplicateur. Toutefois, il est envisagé d'étendre le domaine vers les grandes longueurs d'onde, par l'emploi d'un détecteur approprié. Ceci permettrait, dans l'état actuel, d'exécuter des mesures jusqu'à 1 $\mu$m, cette valeur étant imposée par la tension maximale que peut supporter l'oscillateur (Cf. Fig. 5).

Le tableau synoptique de la figure 14 résume clairement ces considérations.

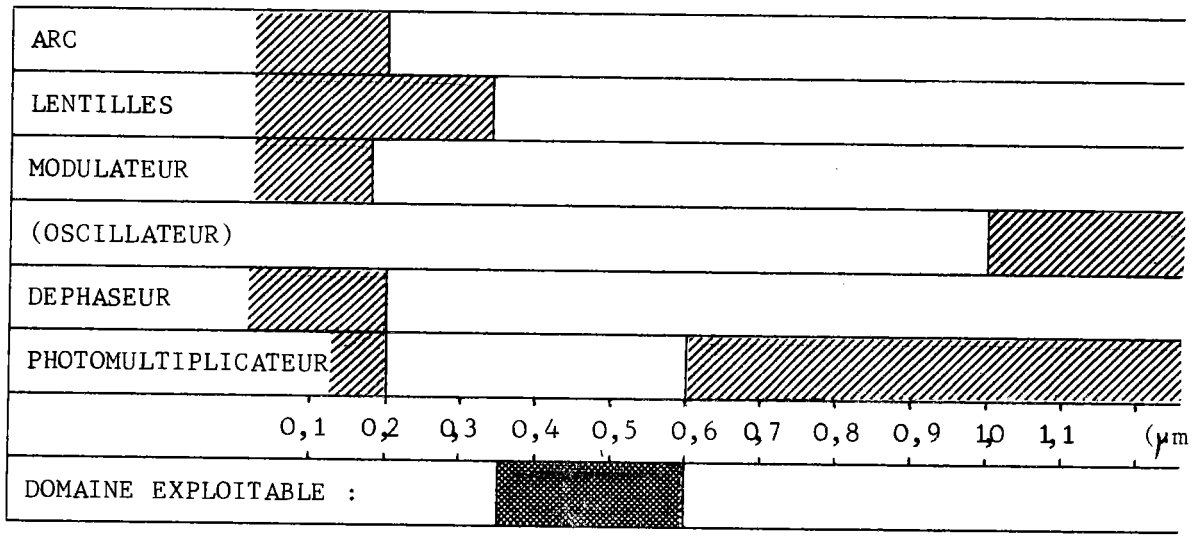



Fig. 14

2 - Domaine de validité des mesures

Il a paru intéressant, à priori, de tracer des abaques donnant n, $\chi$, $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$ en fonction des paramètres N, S et C.

Nous avons choisi le couple (N,C) que l'on utilise en pratique dans l'exploitation des résultats de mesures. Ces courbes ont été tracées sur ordinateur, en prenant arbitrairement N comme variable et C comme paramètre, pour un angle d'incidence de 74° (Fig. 15 à 18). La relation (52) montre que $\rho$ est toujours compris en 0 et 1 et que $\Delta$ a pour valeurs extrêmes 0 et $\pi$. C'est pourquoi nous avons fait varier N de 0 à 1 et C de - 1 à + 1.

Il est évident que tous les cas envisagés sur ces abaques ne sont pas forcément compatibles avec la réalité des phénomènes physiques. Pour la majeure partie des métaux, n est compris entre 0,2 et 4 et $\chi$ entre 1,8 et 5,5 (D'après des résultats obtenus entre 2000 et 6000 Å [29]).
La méthode présente avec ces corps une bonne sensibilité, car les paramètres N et C varient respectivement de 0,1 à 0,5 et de - 0,1 à 0,5 environ, dans le domaine spectral que nous nous sommes fixé.

Cependant, $\chi$ et $\varepsilon_1$ sont généralement plus sensibles aux varia-

tions de C que de N, lorsque ce dernier est différent de 1 pour $\gamma$ , et supérieur à 0,6 pour $\varepsilon_1$. Fort heureusement, les substances que nous avons étudiées sont telles que : $0,15 \leqslant N \leqslant 0,36$ et $0,12 \leqslant C \leqslant 0,55$.

3 - Sources d'erreurs - Incertitude

a) L'orientation du polariseur, du modulateur et de l'analyseur par rapport au plan d'incidence est obtenue à moins de 10' près. Une erreur de cet ordre est négligeable, car un calcul de JASPESON et SCHNATTERLY [9.] montre qu'un écart de 30' n'affecte pas sensiblement les mesures.

b) Le modulateur peut présenter une biréfringence résiduelle dont le déphasage $\varphi$ correspondant viendrait s'ajouter algébriquement à $\Delta$. Si l'on supprime l'échantillon, (en plaçant l'analyseur et le photomultiplicateur sur le premier banc), la mesure S donne $\varphi$ ($S = \sin \varphi$). La valeur trouvée est inférieure à 5'. Sa contribution dans le résultat final est dix fois inférieure à l'incertitude sur C.

c) L'angle d'incidence est mesuré à $\pm$ 1' ; mais le faisceau lumineux, limité par deux trous de 1 mm de diamètre placés à 0,8 m l'un de l'autre, renferme des rayons obliques qui peuvent faire, avec l'axe optique, un angle maximum de $1,22 \times 10^{-3}$ rd, soit environ 4'. Une erreur de $\pm$ 5' conduit au plus à une incertitude de 1 à 2 % selon les constantes considérées.

d) Les paramètres N et C (ou S) sont déterminés avec la précision que donne l'amplificateur à détection synchrone. A condition que leurs valeurs soient suffisantes pour permettre le réglage de phase de cet appareil, l'incertitude sur leurs mesures n'excède pas 1 %.

Finalement, l'incertitude maximale sur chacun des paramètres est de :

2 % sur n
1 % sur $\gamma$
3 % sur $\varepsilon_1$
4 % sur $\varepsilon_2$

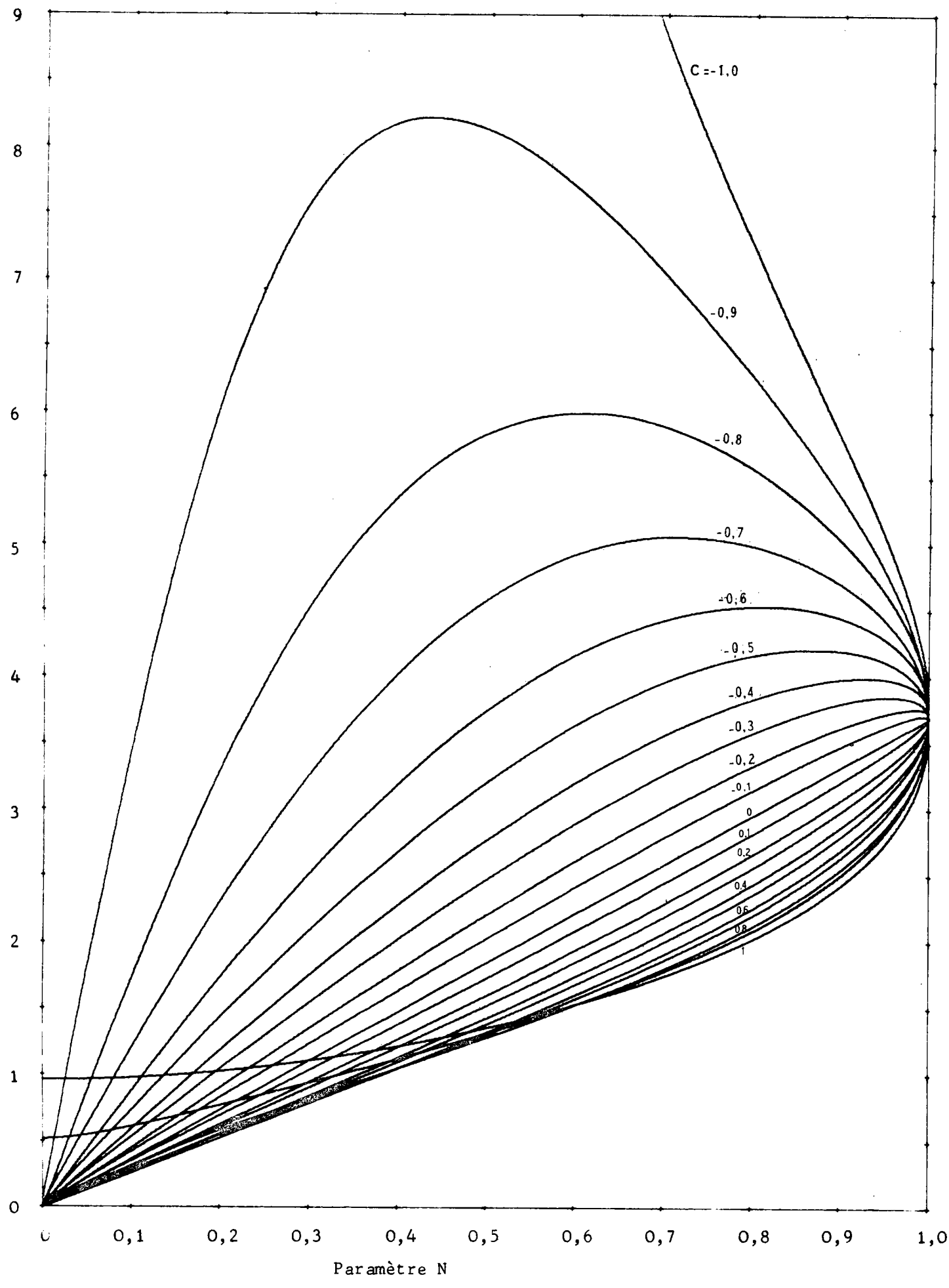



Fig. 15 Abaque donnant les valeurs de n en fonction des paramètres N et C, tracée

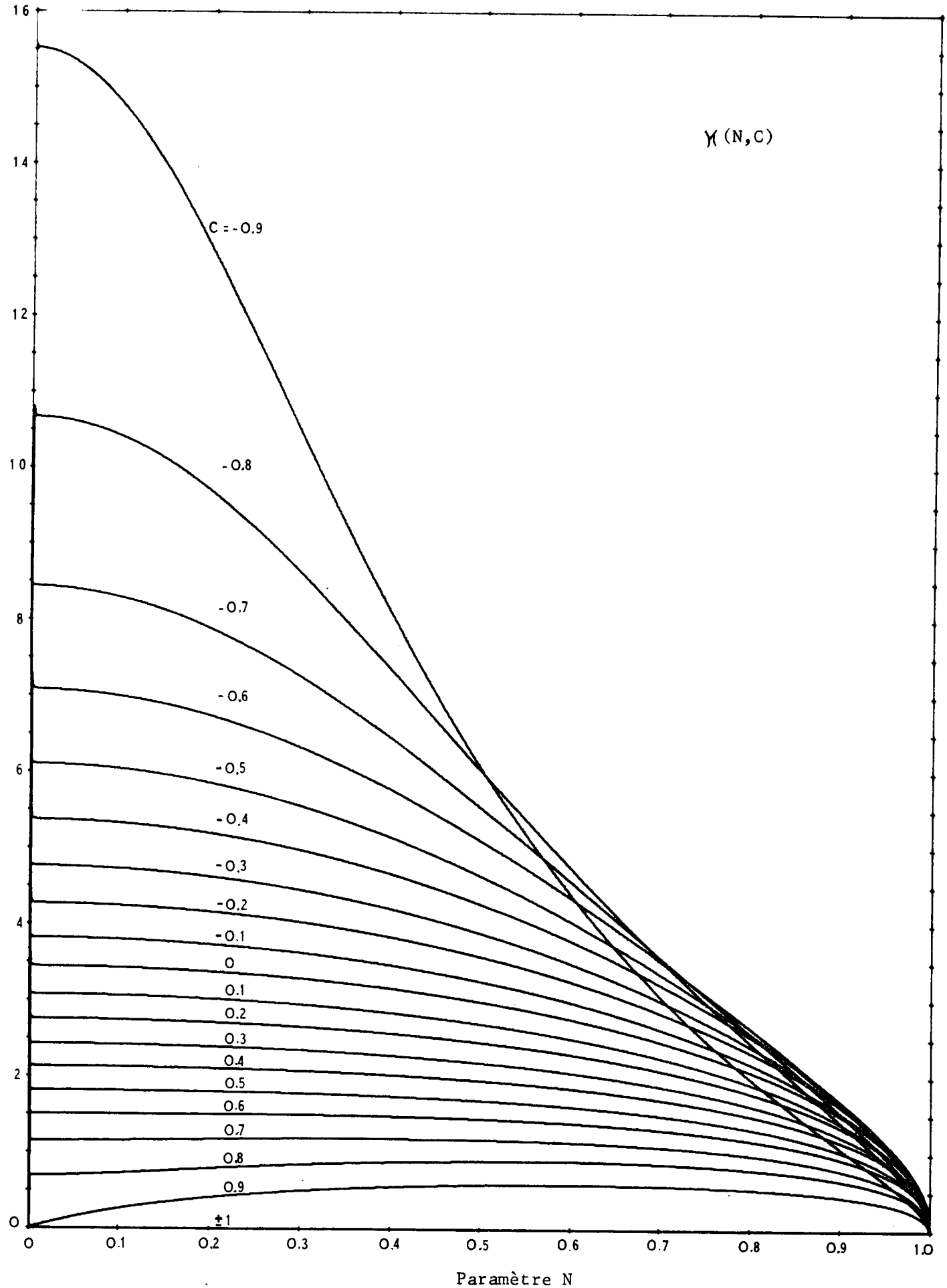



Fig. 16 - Abaque donnant les valeurs de $\gamma$ en fonction des paramètres N et C, tracé à partir de la formule (59)

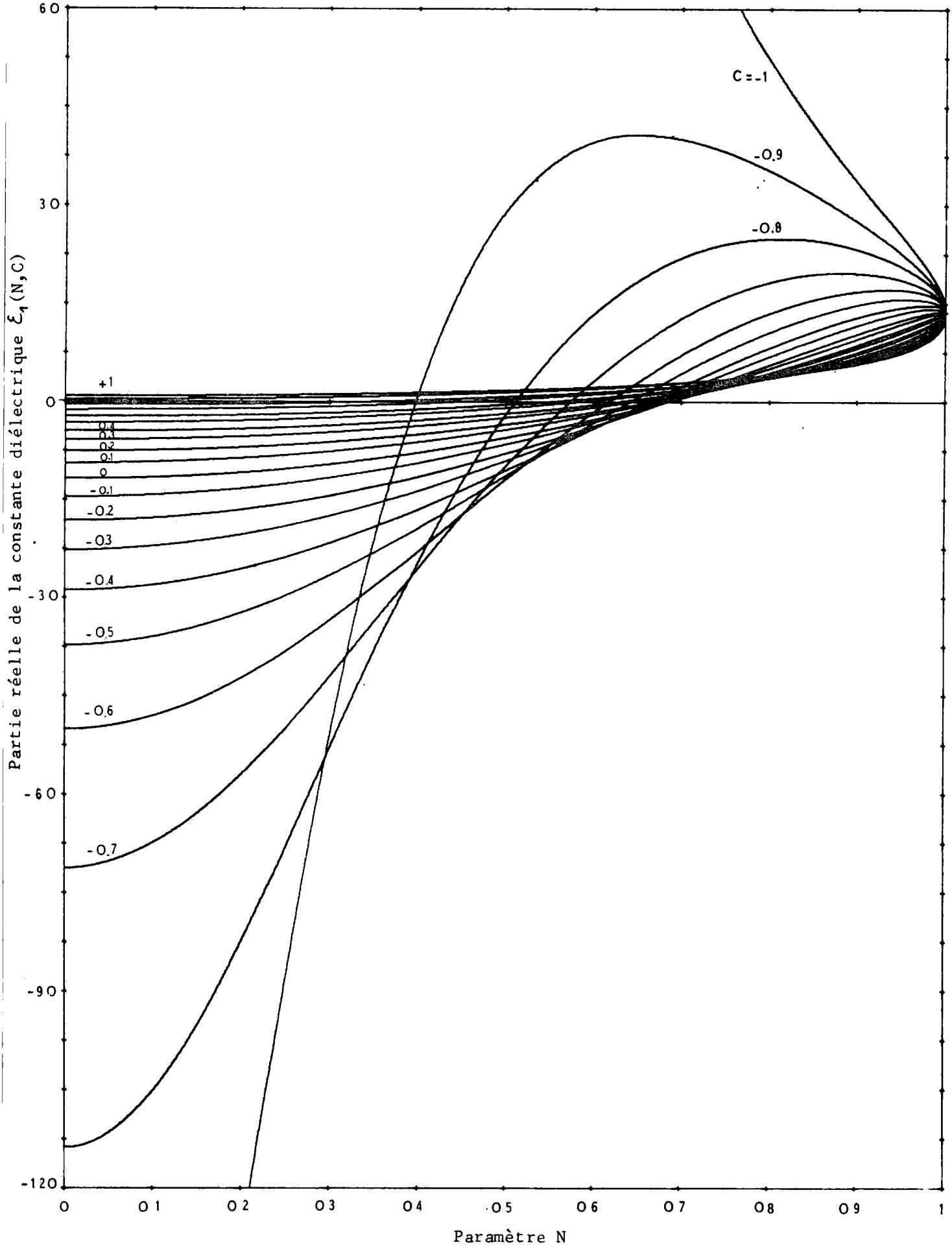



Fig. 17 - Abaque donnant les valeurs de $\mathcal{E}_1$ en fonction des paramètres N et C, tracé à partir de la formule (64-a)

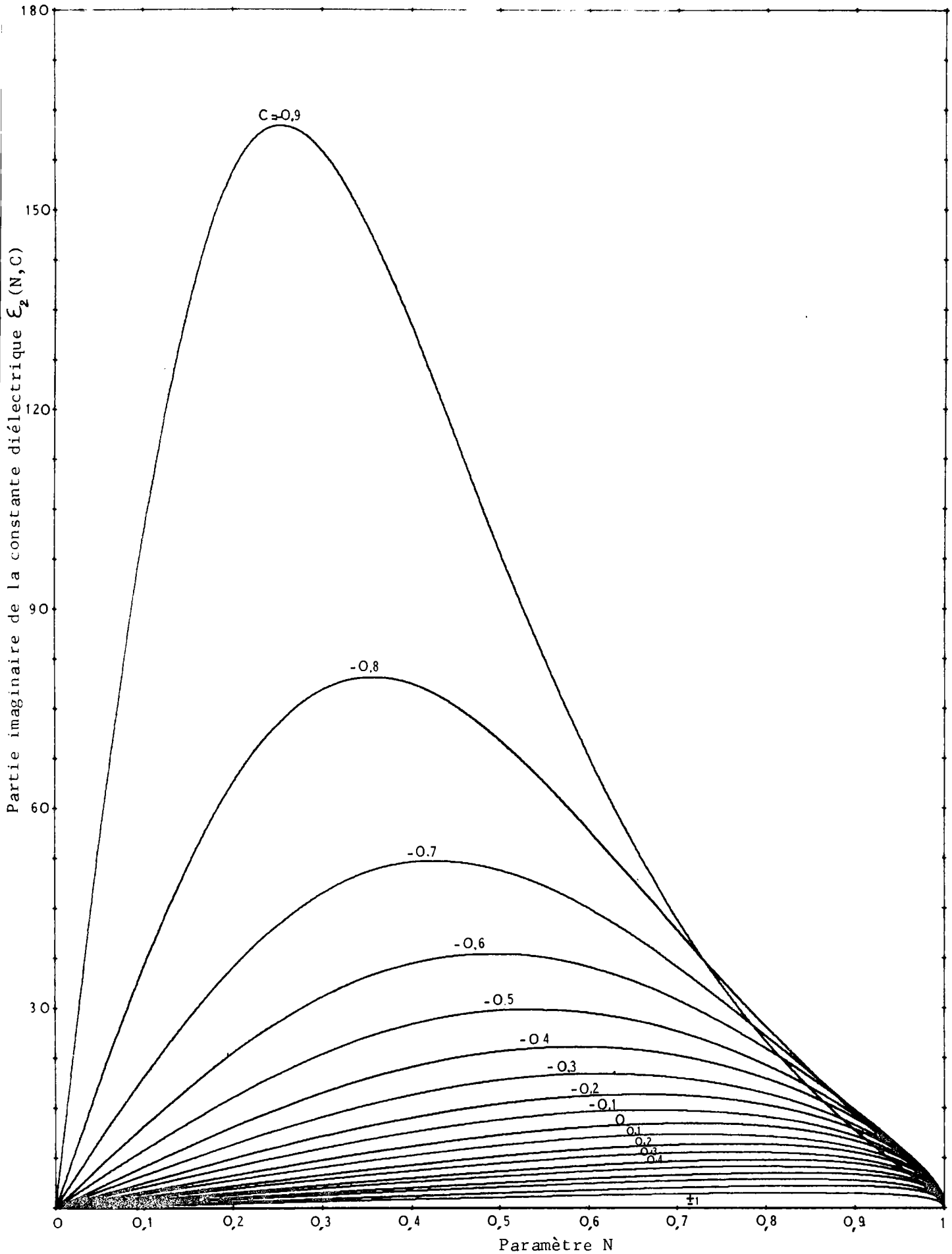



Fig. 18 - Abaque donnant les valeurs de $\mathcal{E}_2$ en fonction des paramètres N et C, tracéeà partir de la formule (64-b)

Ces valeurs qui dépendent d'ailleurs de la longueur d'onde, peuvent diminuer nettement selon l'amplitude des signaux.

Un moyen astucieux de contrôler la qualité des résultats est de mesurer à la fois les paramètres S et C pour diverses longueurs d'onde et de voir s'ils satisfont à la relation $S^2 + C^2 = 1$. En pratique, nos mesures ont été telles que $S^2 + C^2 - 1 \leqslant \pm 0{,}01$, ce qui montre que la somme des incertitudes n'excède pas 0,3 %.

La réalisation de l'ellipsomètre que nous venons de décrire n'est pas le but final de ce travail, mais un moyen de déterminer les constantes optiques de substances absorbantes à haut pouvoir réflecteur. Cet appareil nous a permis ici d'étudier les propriétés de métaux à l'état liquide : nous avons choisi le mercure et ses alliages avec l'indium.

# IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX - COMPARAISON AVEC LA THEORIE

## I - MESURES DES CONSTANTES OPTIQUES DU MERCURE

Nous avons mesuré les constantes entre 3500 et 6000 Å (3,5 à 2 eV) avec du mercure fraîchement purifié par un passage dans l'acide nitrique suivi d'une triple distillation.

L'état de surface ayant une grande influence sur les résultats, nous avons adopté, pour obtenir le maximum de propreté, la méthode du "overflow" décrite par WHEELER [30] et utilisée entre autres par HODGSON [18]. Les résultats de ce dernier concernant l'étude de la contamination d'une surface laissée à l'air libre en fonction du temps, ont montré que les valeurs des constantes ne varient pas pendant les 30 mn qui suivent le nettoyage. Après une heure d'observation les écarts rencontrés entrent encore dans la marge d'incertitude de la méthode. De notre côté, nous avons enregistré une série de trente mesures, effectuées à raison d'une toutes les

27 s, ce qui correspond à un temps total supérieur à la durée d'un balayage spectral. Nous n'avons constaté aucune dérive systématique, mais plutôt des variations au hasard dont les écarts maxima se répartissent ainsi :

$\pm$ 1,5 % sur n

$\pm$ 1,3 % sur $\varkappa$

$\pm$ 3 % sur $\varepsilon_1$

$\pm$ 3,3 % sur $\varepsilon_2$

Nous avons porté les variations des constantes n, $\varkappa$, $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$ et $\tau$ en fonction de $\lambda$, respectivement sur les figures (19), (20), (21), (22) et (23). Le diagramme d'ARGAND (Fig. 24) qui représente $\hat{\varepsilon}$ dans le plan complexe est une bonne vérification de l'état de propreté de l'échantillon. Les valeurs indiquées correspondent à des mesures faites à longueur d'onde fixe : 0,589 $\mu$m. Cette valeur a été choisie afin de pouvoir comparer notre échantillon à ceux de FABER et SMITH (▲) [31], HODGSON (⊙) [18] et SCHULZ (⊡) [2]. La courbe en trait plein représente la variation théorique de $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$, pour les valeurs de départ $\varepsilon_1 = -21,7$ et $\varepsilon_2 = 16,2$, en fonction de l'épaisseur d'une couche diélectrique hypothétique, à la surface du mercure. Cette courbe a été tracée par FABER et SMITH à partir de formules générales [32], en supposant que la constante diélectrique du film est de 2,5 et que son épaisseur varie de 0 à 100 Å. En pratique, il faudrait attendre plusieurs heures (voire plusieurs jours) pour obtenir une telle variation. Le mercure se recouvre alors d'une couche d'oxyde visible à l'oeil nu.

Sur le diagramme d'ARGAND, nos mesures sont regroupées dans une zone de faible contamination. Ceci n'est pas surprenant car la méthode de nettoyage par débordement semble tout à fait indiquée pour les liquides. D'après DRUDE [33] qui recommande ce procédé, la couche de transition a pour effet d'éliminer la discontinuité à l'interface des deux milieux air-mercure, en assurant une variation continue de $\varepsilon_{air}$ à $\varepsilon_1$. Ce film transparent n'introduit pas d'absorption mais simplement un déphasage entre les composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. En intégrant les équations du champ électromagnétique sur l'épaisseur de la couche, DRUDE

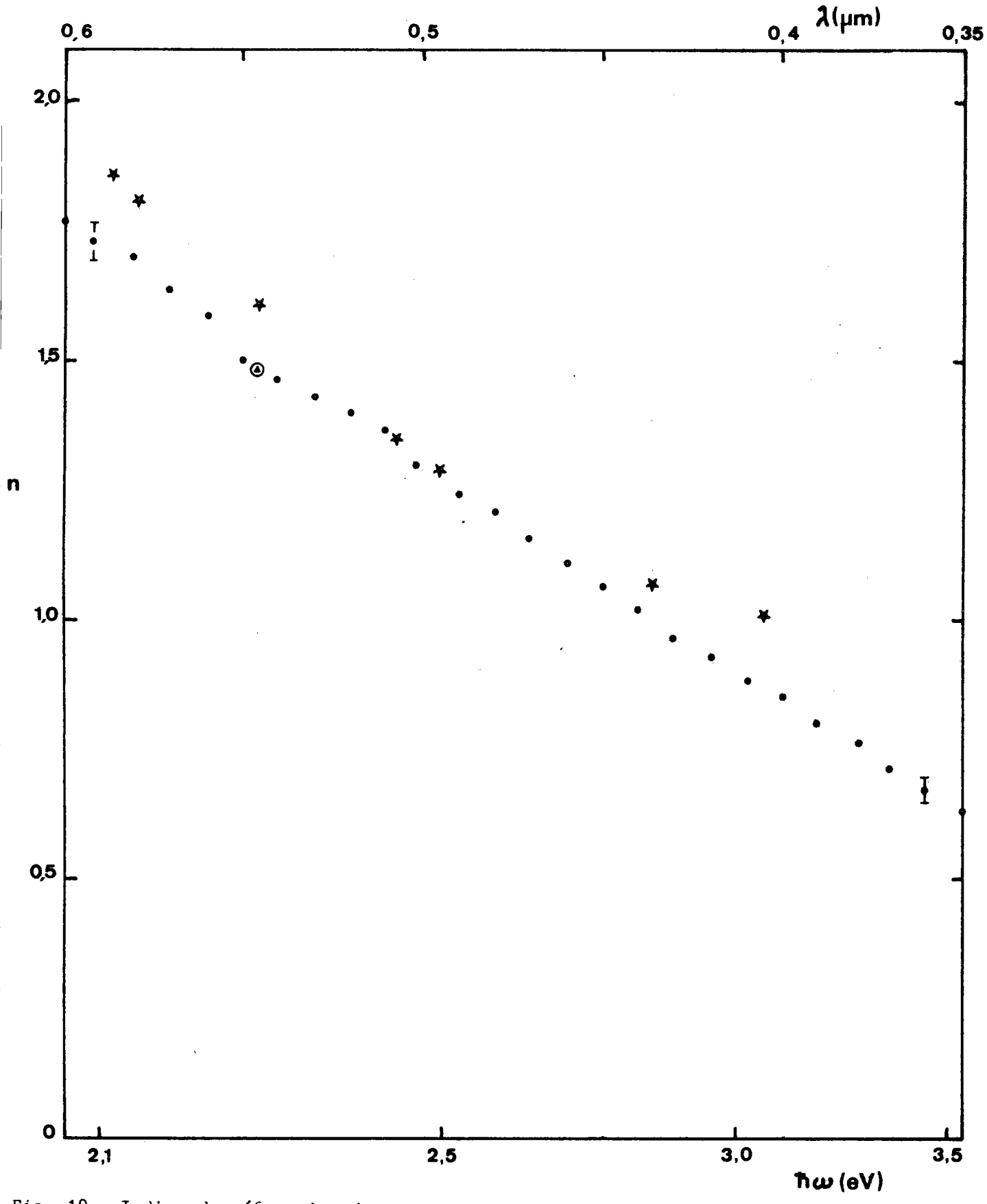



Fig. 19 --Indice de réfraction du mercure pur
(•) nos résultats - (✱) FABER et SMITH [31] - (◉) SMITH et STROMBERG [41]

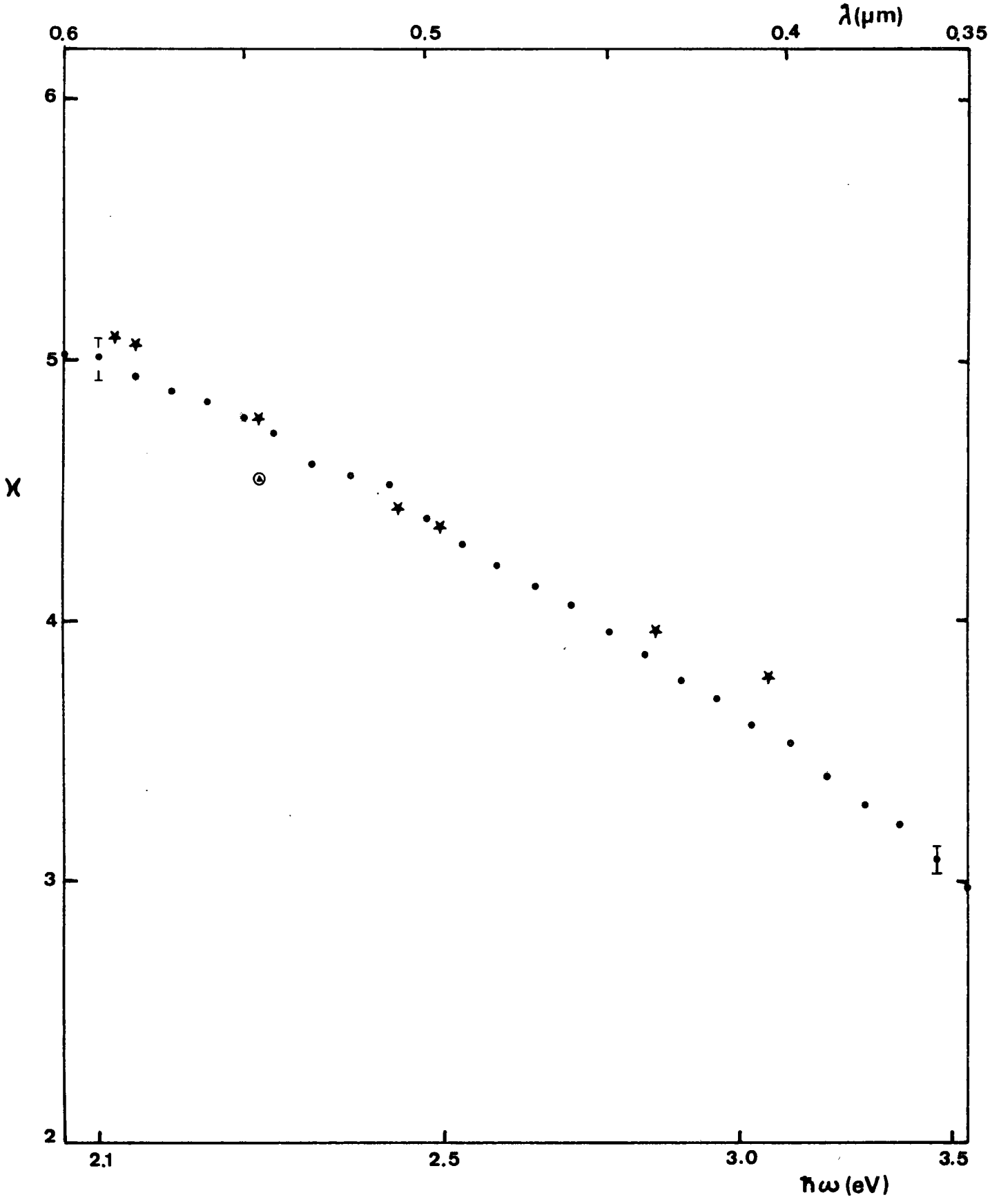



Fig. 20 - Indice d'absorption du mercure pur
(•) nos résultats - (✱) FABER et SMITH [31] - (◬) SMITH et STROMBERG [41]

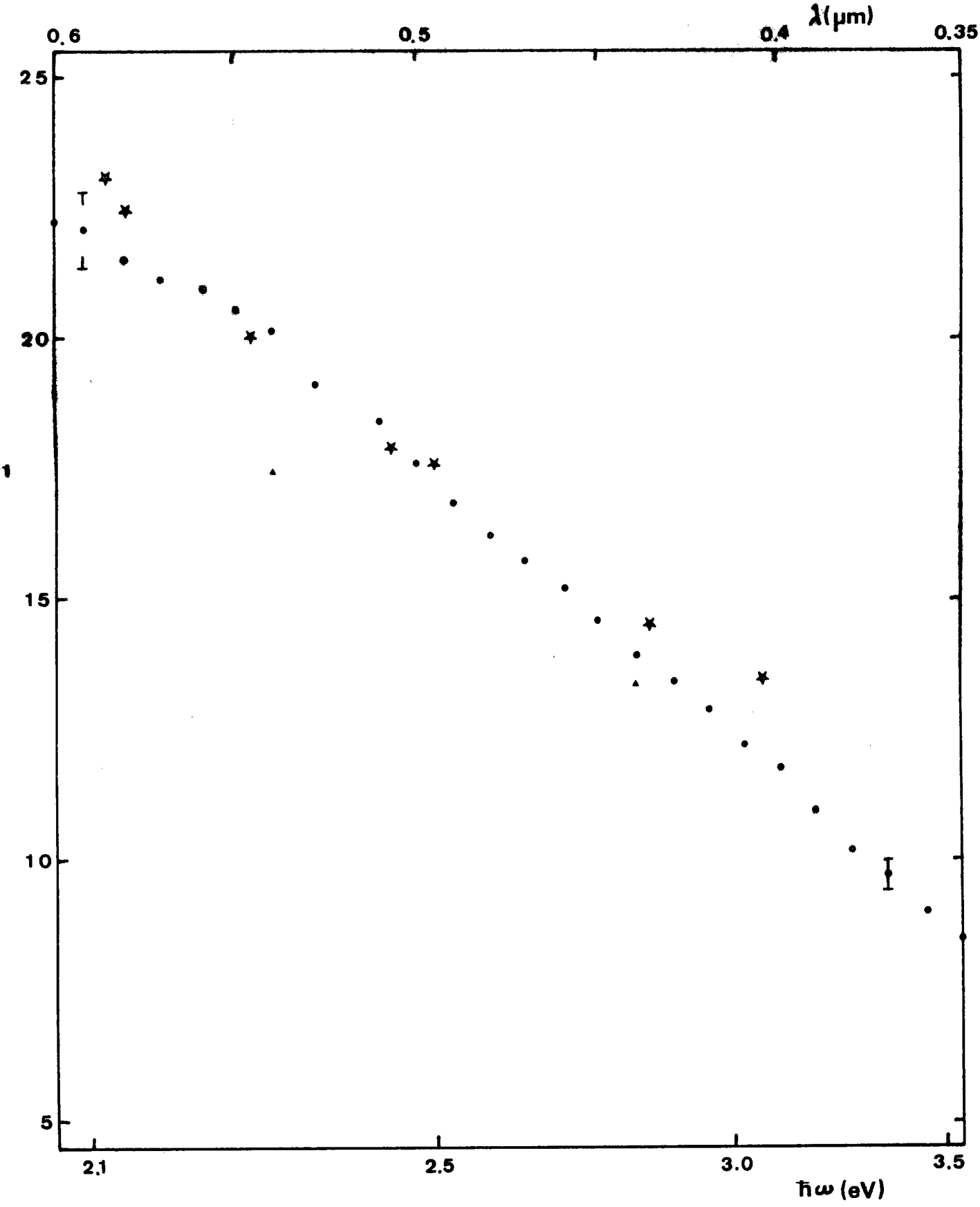



Fig. 21 - Partie réelle de la constante diélectrique
(•) nos résultats - (✱) FABER et SMITH [31] - (▲) CHOYKE, VOSKO et O'KEEFFE [47]

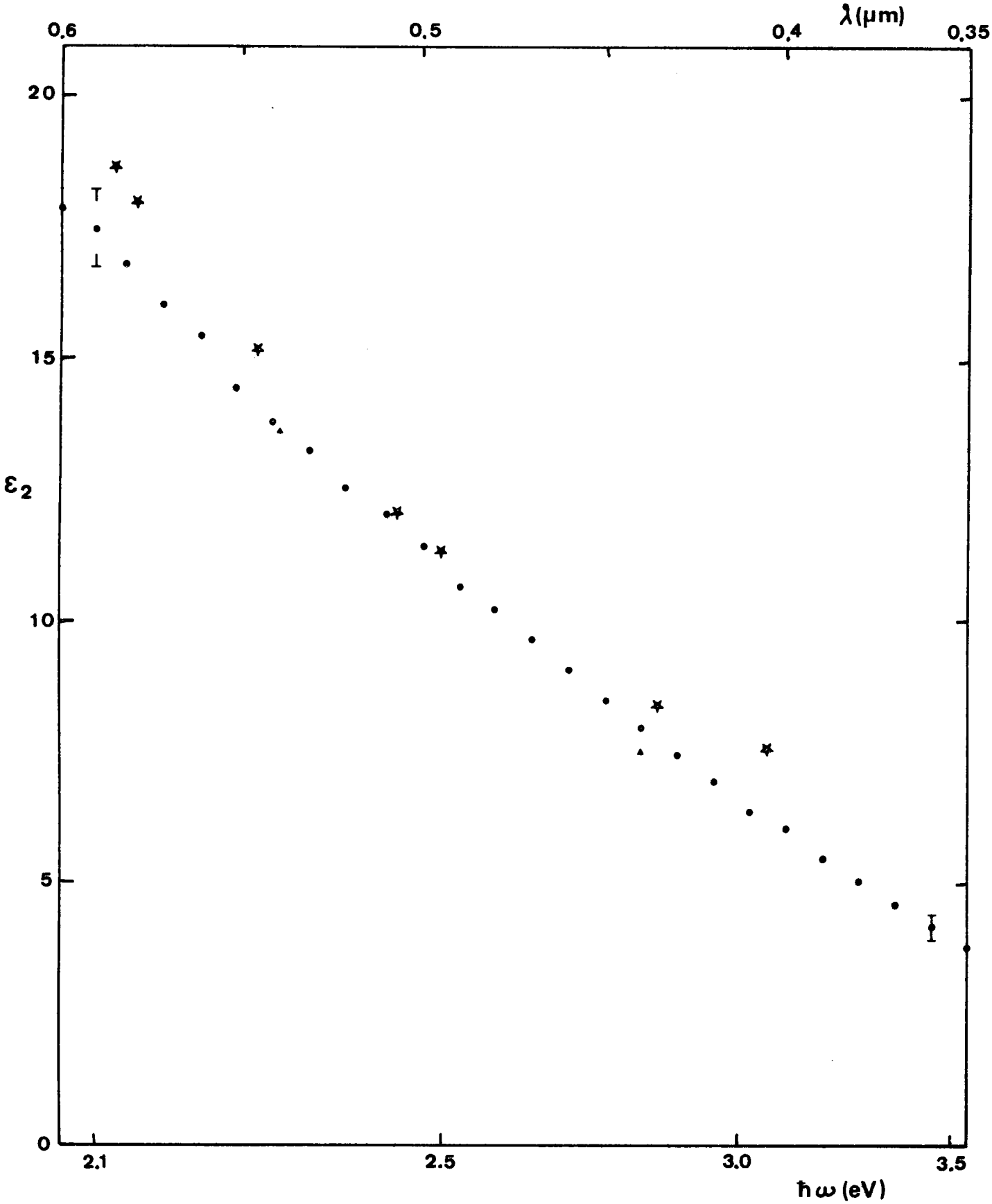



Fig. 22 - Partie imaginaire de la constante diélectrique
(•) nos résultats - (✱) FABER et SMITH [31] - (▲) CHOYKE, VOSKO et O'KEEFFE [47]

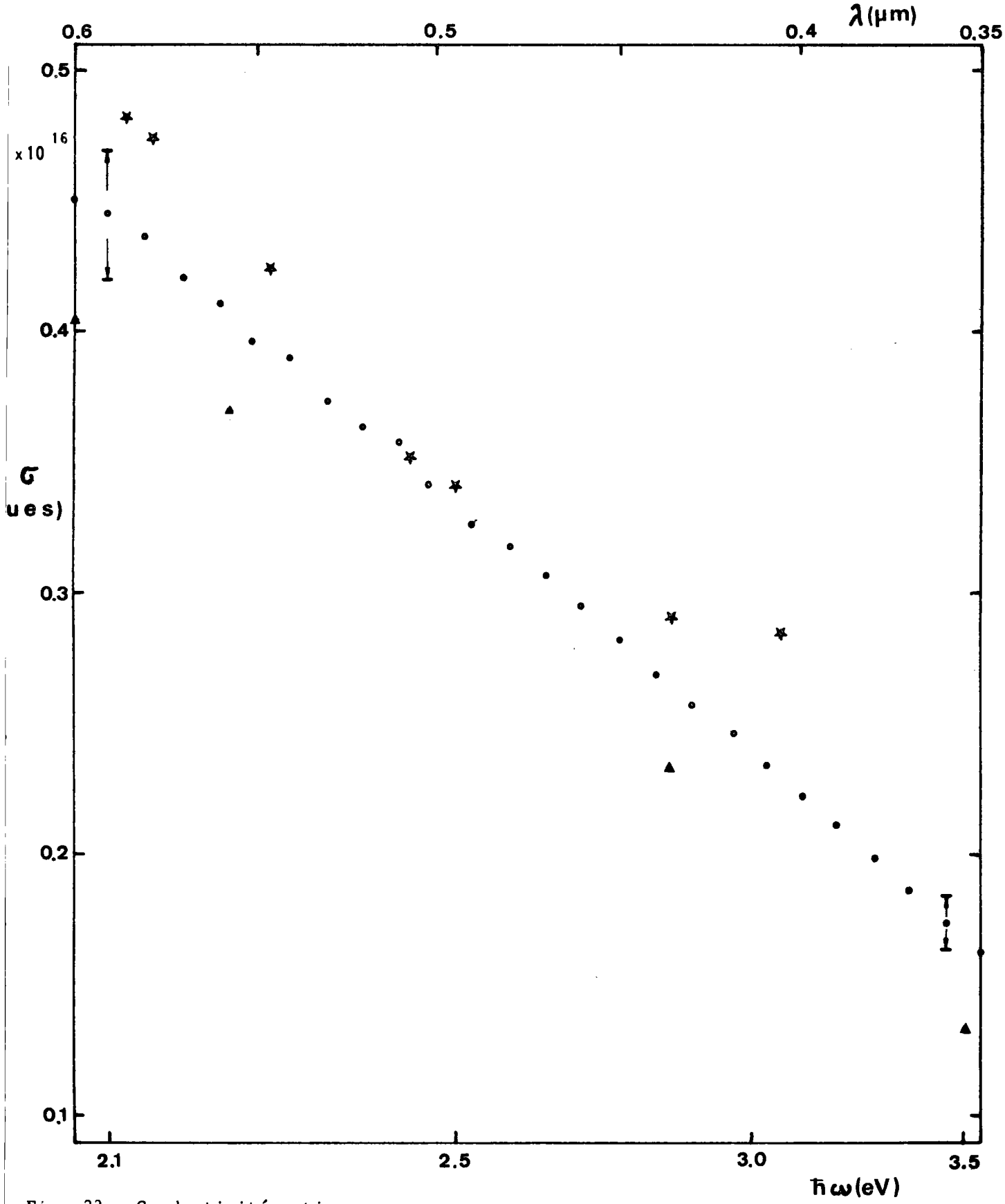



Fig. 23 - Conductivité optique.
(•) nos résultats - (✱) FABER et SMITH [31] - (▲) HODGSON [5]

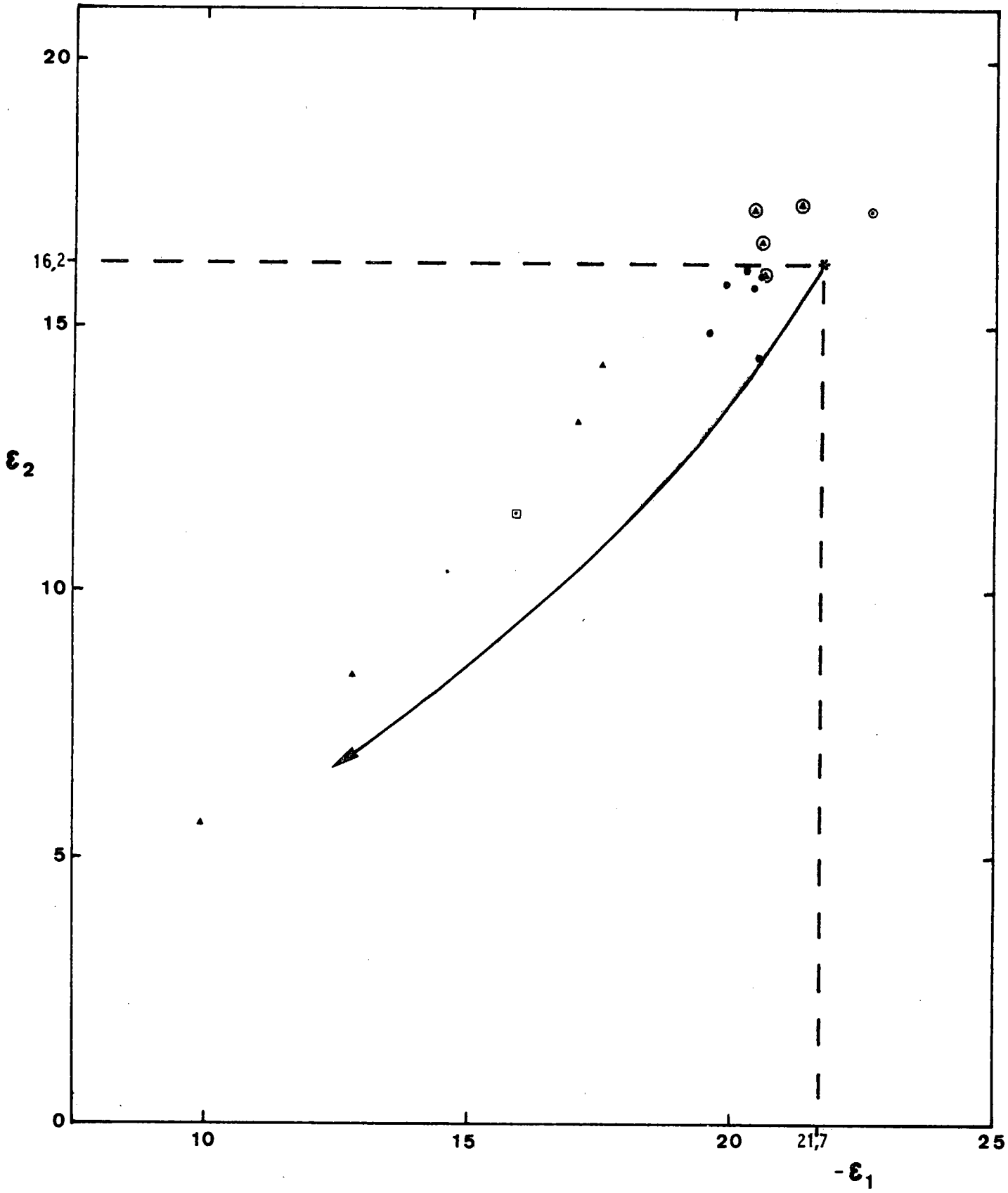



Fig. 24 - Représentation dans le plan complexe de la constante diélectrique. (•) nos résultats - (▲) FABER et SMITH [31] Les triangles encerclés correspondent à un nettoyage de la surface par décharge électrique. - (⊙) HODGSON [18] (⊡) SCHULZ /2/

a calculé l'ellipticité $\bar{\rho}$ correspondante qui s'écrit dans notre cas :

$$\bar{\rho} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{1+\varepsilon_1}}{1-\varepsilon_1} \int_0^{\ell} \frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon-\varepsilon_1)}{\varepsilon} \, dz$$

où $\varepsilon$ est la constante du diélectrique et $\ell$ son épaisseur. Cette formule montre que $\bar{\rho}$ est positif pour le passage d'un milieu donné à un milieu plus réfringent et on estime sa valeur à 0,01 lorsqu'il s'agit d'un contact avec l'air. Si la vibration incidente est polarisée à 45° du plan d'incidence, l'ellipse est inscrite dans un carré et $\bar{\rho} = \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$. D'où un déphasage supplémentaire, d'environ 1°, introduit par la contamination de la surface. Pour les métaux liquides, les écarts sont beaucoup plus faibles à condition que $l \ll \lambda$.

La figure 25 représente la variation de la conductivité $\sigma_1(\omega)$ en fonction de $\lambda$. Nous avons tracé en traits pleins la courbe théorique obtenue à partir de la formule de DRUDE (30) en prenant pour la conductivité en continu $\sigma_1(o)$ la valeur $0{,}1045 \times 10^4$ $(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$ déterminée à 20° par CUSAK, KENDALL et FIELDER [34]. Le temps de relaxation $\tau$ a été calculé à partir de la formule (25) avec un n correspondant à 2 électrons de valence par atome et $m = 9{,}109 \times 10^{-31}$ Kg masse de l'électron au repos. Les cercles et les triangles représentent respectivement nos résultats et ceux de FABER et SMITH que nous avons reproduits à titre de comparaison. La divergence avec la courbe théorique apparaît alors clairement.

Les sources d'erreurs expérimentales et la dispersion des mesures autour d'une même valeur ont conduit à adopter une incertitude maximale de 5 % sur $\sigma_1(\omega)$ qui n'explique pas pour autant la différence. Si l'état de propreté de la surface du mercure, dont la contribution est négligeable, n'est pas mis en doute, l'effet de peau par contre doit être pris en considération.

Les formules donnant la profondeur de pénétration ont été établies pour l'incidence normale. On peut les utiliser encore en incidence oblique car le terme correctif est très petit. En effet :

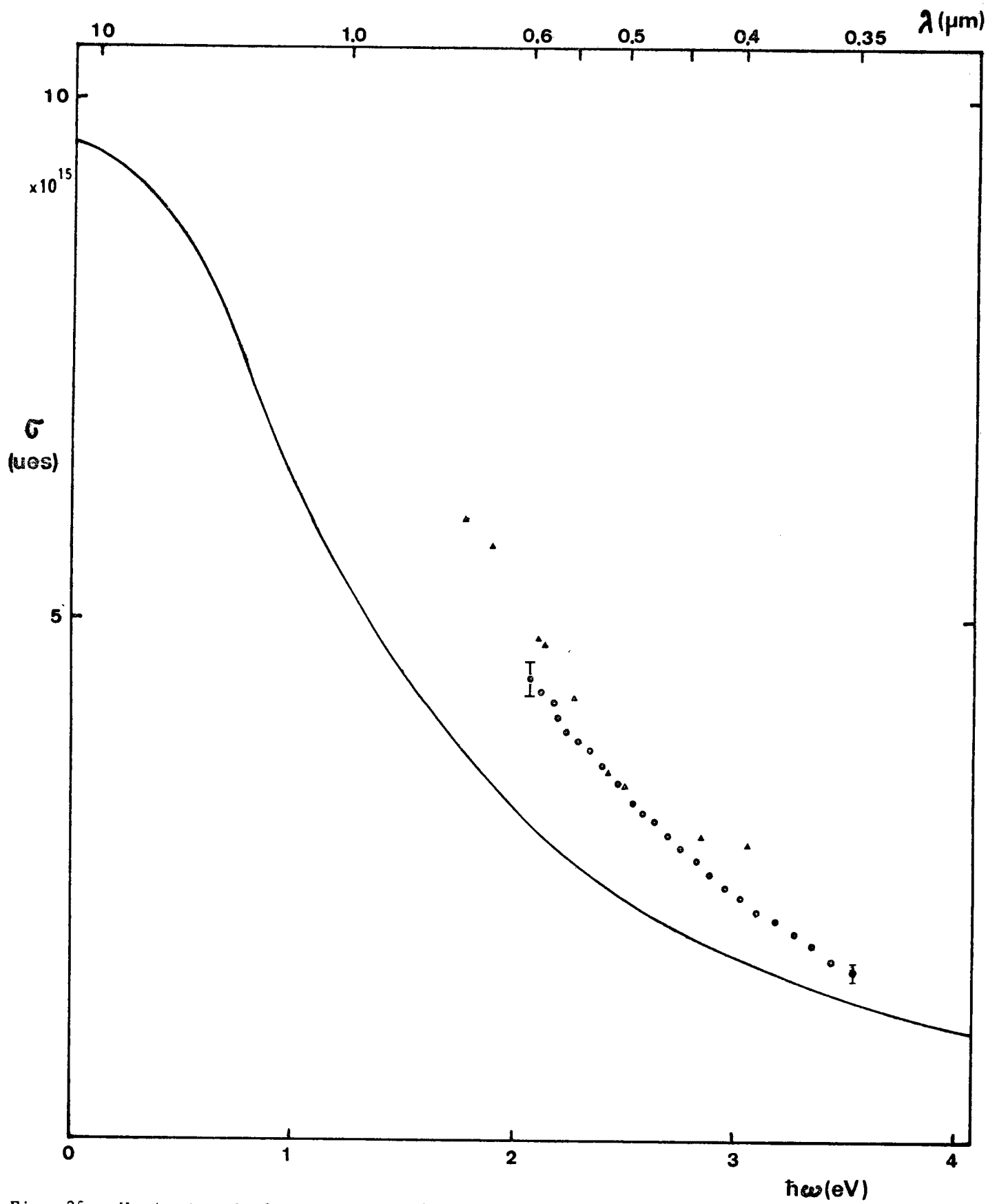



Fig. 25 - Variation de la conductivité optique avec la fréquence.
(•) nos résultats - (▲) FABER et SMITH [31] - (—) courbe théorique calculée à partir de la formule (30).

$$\delta_\theta = \delta_o \quad (1 - \frac{\sin^2 \theta_i}{2\,|\varepsilon|})$$

où $\delta_o$ est la pénétration pour $\theta_i = o$. On voit que le module de $\hat{\varepsilon}$ étant toujours supérieur à 1 pour les métaux liquides, $\delta_\theta$ est peu différent de $\delta_o$ en première approximation.

Pour les fréquences supérieures à $\frac{1}{\tilde{\tau}}$, nous devons en fait utiliser la pénétration $\delta(\omega)$ donnée par la formule (43) car le domaine spectral qui nous intéresse est compris entre $\frac{1}{\tilde{\tau}}$ et $\omega_p$. En effet, avec $\tilde{\tau} = \frac{\sigma(o)m}{n e^2} = 0{,}466 \times 10^{-15}$ s et $\omega_p = (\frac{4\pi n e^2}{m})^{\frac{1}{2}} = 0{,}16 \times 10^{17}$ nous avons, à 3000 Å par exemple :

$$\frac{1}{\tilde{\tau}} \simeq 2 \times 10^{15} < \omega \simeq 6 \times 10^{15} < \omega_p = 16.10^{15}$$

Dans ces conditions, nous devons comparer $\delta$ au libre parcours moyen $\Lambda$ des électrons dans le métal. $\delta$ est donné par la formule (43) et $\Lambda$ se calcule simplement à partir de sa définition :

$$\Lambda = v_F \tilde{\tau} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \times \frac{m \sigma(o)}{n e^2}$$

$$= \frac{\hbar \sigma(o) (3\pi^2 n)^{1/3}}{n e^2}$$

Nous avons trouvé :

$$\delta = 478 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \Lambda = 7{,}2 \text{ Å}$$

Par conséquent, nous sommes loin des conditions où l'effet de peau est anormal.

Cependant, une profondeur de pénétration aussi faible peut laisser

penser que les propriétés déterminées par voie optique ne sont pas celles du métal en volume. En effet, avec une distance interatomique de l'ordre de 3,1 Å, l'intensité lumineuse est réduite dans le rapport $\frac{1}{e}$ après avoir traversé une couche d'environ 150 atomes et n'est plus que le dixième de l'intensité incidente à une profondeur de 1100 Å, soit environ 350 atomes.

Bien qu'il y ait là matière à réflexion, il apparaîtra par la suite une possibilité de trancher sur ce point.

## II - COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LA THEORIE

Un grand nombre de travaux ont été consacrés aux propriétés optiques du mercure et deux tendances s'affrontent encore actuellement sans qu'il ait été possible, jusqu'à ce jour, de les concilier d'une manière satisfaisante. Une discussion complète a été donnée récemment par FABER [35]. Certains auteurs (SCHULTZ [1 et 2], WILSON et RICE [36], BOIANI et RICE [37], BLOCH et RICE [38]) constatent que la théorie de DRUDE est bien vérifiée avec un nombre d'électrons de conduction égal à celui des électrons de valence. Les résultats ont été obtenus par réflectivité avec des incidences voisines de la normale.

Par ailleurs, les mesures ellipsométriques se caractérisent par des angles d'incidence élevés (74°52' dans notre cas) et les valeurs obtenues pour la conductivité $\sigma(\omega)$ sont en moyenne supérieures de 20 % par rapport à celles de la théorie de DRUDE (HODGSON [18], LELYUK, SHKLYAREVSKI et YAROVAYA [40], SMITH et STROMBERG [41], SMITH [42], FABER et SMITH [31] COMINS [19]). Les partisans des mesures de réflectivité admettent la validité de la théorie de DRUDE et attribuent la différence avec les mesures ellipsométriques à l'existence d'une couche superficielle dont les propriétés sont différentes du volume. Les adeptes de l'ellipsométrie prétendent que la théorie de DRUDE ne peut s'appliquer sans modification pour le mercure à cause de la présence d'électrons sd situés sur des niveaux proches du niveau de Fermi. Nous allons brièvement exposer les diverses théories proposées.

Il est bien connu que l'aire totale sous la courbe d'absorption obéit à la relation :

$$\frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_o^\infty \omega \varepsilon_2 (\omega) \, d\omega = N (t) \qquad (78)$$

où N (t) est le nombre total des électrons par unité de volume.

Pour appliquer cette relation au mercure, on peut supposer que seuls les électrons de valence et les électrons d contribuent d'une manière appréciable à l'aire et négliger l'influence des électrons appartenant aux couches profondes (Fig. 26)

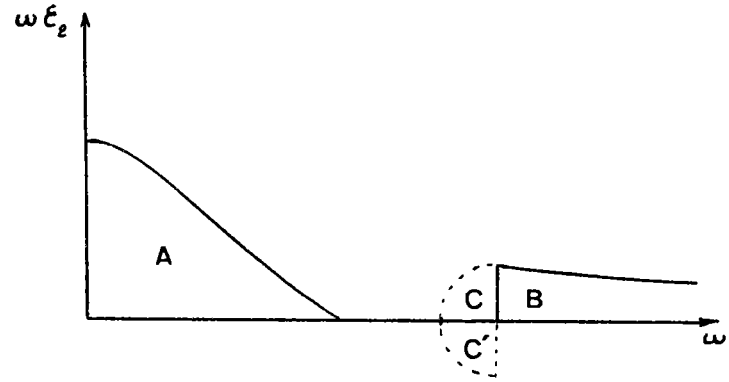



Fig. 26

Si la courbe d'absorption possède l'allure représentée en trait plein sur la figure, la relation (78) peut s'écrire avec deux électrons de valence et dix électrons d :

$$\frac{m}{N\, 2\pi^2 e^2} (A + B) = 2 + 10$$

où N est le nombre d'atome par unité de volume.

Cependant, on ne peut attribuer deux électrons à l'aire A et 10

à l'aire B. En effet, FABER [35] fait remarquer que la relation (78) est en réalité une conséquence de la règle de sommation microscopique [44] :

$$\frac{2}{m} \sum_{n \neq o} \frac{|P_{no}|^2}{E_n - E_o} = 1$$

où $P_{no}$ est l'élément de matrice de la transition de l'état Eo vers l'état En. Certains termes de la somme, bien que différents de zéro, correspondent à des transitions interdites par le principe d'exclusion de PAULI, car elles aboutissent à des états occupés. La relation est néanmoins correcte car, à un terme non nul de la somme, mais se rapportant à une transition exclue par le principe de PAULI, correspond un terme égal mais de signe contraire.

En ce qui concerne la relation (78), il en résulte que, pour séparer les contributions dues aux différents électrons, il faut considérer les aires qui seraient celles qu'on observerait si le principe d'exclusion n'intervenait pas. L'aire C correspondrait alors à une transition des électrons d vers les niveaux occupés par les électrons de valence et l'aire C' à la transition inverse. Cette dernière transition, si elle pouvait avoir lieu, correspondrait à une émission stimulée et l'aire correspondante C' est donc négative, mais, en valeur absolue, égale à C.

On peut donc écrire dans ces conditions pour la contribution des électrons d :

$$\frac{m}{2 e^2 \pi^2 N} (B + C) = 10$$

et :

$$\frac{m}{2 e^2 \pi^2 N} (A - C') = 2$$

pour celle des électrons de valence.

Il en résulte, avec C = C' :

$$\frac{m}{2e^2\pi^2N} A = 2 + \frac{m}{2e^2\pi^2N} C$$

En ce qui concerne l'aire A seule, tout se passe donc comme si on était en présence d'un nombre d'électrons supérieur à 2.

C'est évidemment difficile à évaluer mais une estimation grossière due à SMITH [7] conduit à un nombre total de 2,7 électrons, la valeur expérimentale se situant vers 2,56 dans notre cas.

SMITH [7] a suggéré une autre manière d'aborder le problème. La théorie de DRUDE suppose que le courant décroît exponentiellement après l'application d'une perturbation très brève. En admettant que cette décroissance soit oscillatoire, on peut en déduire des relations pour $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ qui sont en bon accord avec les résultats ellipsométriques sur tout le spectre. Néanmoins, les approximations du calcul permettent de soupçonner que l'accord est fortuit, comme le fait d'ailleurs remarquer l'auteur lui-même.

En réalité, le désaccord avec la théorie de DRUDE est surtout prononcé pour des radiations d'énergie supérieure à 1 e V ($\lambda < 10\ \mu m$). Pour des valeurs supérieures, l'accord est satisfaisant si le nombre effectif n* des électrons de conduction par rapport au nombre n des électrons de valence est tel que :

$$\frac{n^*}{n} = 1,5$$

Ce qui implique :

$$\frac{\sigma(\omega \to o)}{\sigma(o)} = 1,23$$

où $\sigma(o)$ est la conductivité mesurée en continue. On peut alors admettre que les mesures ellipsométriques ne font intervenir qu'une mince couche superficielle dont les propriétés sont différentes de celles du volume.

Compte tenu de la forte sensibilité de la résistivité à la compression, il suffirait d'une variation de 3 % de la densité pour obtenir une augmentation de 23 % pour $\sigma(o)$ - (FABER [35]).

La principale difficulté de cette explication réside dans l'épaisseur importante (environ 460 Å) qu'il est nécessaire de faire intervenir. Il est improbable que des modifications de structure subsistent jusqu'à une telle profondeur.

BLOCH et RICE [38] proposent un modèle plus complexe et envisagent une première couche superficielle avec des électrons de valence dans des états localisés, suivie d'une deuxième couche d'épaisseur très faible où $\sigma(o)$ atteint 2,5 fois la valeur de DRUDE qui est supposée être celle du volume. Ils arrivent ainsi à rendre compte des divergences entre les deux méthodes de mesures.

Tous les problèmes concernant les propriétés optiques du mercure sont donc loin d'être éclaircis. Le comportement anormal de cet élément se manifeste d'ailleurs pour d'autres propriétés. Ainsi un calcul satisfaisant de la résistivité n'a été proposé qu'assez récemment par EVANS [43].

Nos mesures sont en excellent accord avec celles obtenues par ailleurs avec les méthodes ellipsométriques.

Compte tenu du comportement anormal du mercure dans d'autres domaines que les propriétés optiques, nous pensons que la théorie de DRUDE est mal adaptée au mercure bien qu'étant très bien vérifiée pour les autres métaux liquides. L'interprétation de FABER nous paraît plus plausible dans ce cas.

Les mesures de réflectivité par contre donnent un résultat en accord avec la théorie de DRUDE. L'accord trouvé est pour l'instant difficile à justifier si on adopte le point de vue de FABER à moins de remettre les approximations en cause, dans l'exploitation des résultats par la méthode de KRAMERS KRONIG.
On peut espérer des informations complémentaires par l'étude des amalgames. Nous avons choisi le mélange indium mercure, relativement peu étudié (HOD-

GSON [5-18] GUGGENHEIM [45]).

Récemment, SISKIND, BOIANI et RICE [46] ont publié une étude analysant les propriétés optiques obtenues par réflectivité.

## III - CONDUCTIVITE OPTIQUE DE L'AMALGAME Hg - In

Les résultats obtenus avec le mercure pur, ont suggéré d'accroître la densité électronique au moyen d'alliages. Nous avons choisi l'amalgame Hg - In qui présente de nombreux avantages :

- la conductivité est nettement différente pour les deux métaux
- ils n'ont pas le même nombre d'électrons de valence (2 pour Hg et 3 pour In)
- l'alliage liquide existe jusqu'à des concentrations élevées en indium (environ 72 atomes %).

Nous avons dissout dans 150 g de mercure des quantités croissantes d'indium. Les pesées, effectuées au dixième de milligramme, sont reportées dans le tableau ci-dessous. Le nombre d'électrons par unité de volume, indiqué pour chaque concentration, a été calculé en supposant que

| Dans 150,7423 g de Hg | Concentration en In | Concentration en $e^-$ |
|---|---|---|
| Masse d'In (g) | (atomes %) | ($10^{22}$ $cm^{-3}$) |
| 4,3099 | 5 - 0,0044 | 8,3 |
| 8,6335 | 10 + 0,0048 | 8,55 |
| 17,2855 | 20 + 0,028 | 8,92 |
| 25,8899 | 30 + 0,0040 | 9,26 |
| 34,5262 | 40 + 0,012 | 9,58 |
| 43,1755 | 50 + 0,032 | 9,89 |
| 51,7683 | 60 - 0,0037 | 10,21 |

2 électrons par atome, pour Hg, et 3 pour In, participent à l a conduction. Ceci n'a que la valeur d'une hypothèse car on sait par ailleurs que les propriétés optiques des alliages liquides ne suivent pas, en général, la théorie de DRUDE [48].

Les mesures ont été faites à l'air libre. Il est à noter en effet, qu'HODGSON [18], travaillant dans les mêmes conditions, n'a pas relevé de variation sensible des résultats, au bout d'une heure d'exposition à l'air, de l'échantillon.

Pour la discussion, nous avons limité notre étude à celle de la conductivité. La figure 26 représente la diminution de $\sigma_1(\omega)$ en fonction de la concentration en indium, pour diverses longueurs d'onde. Ces courbes présentent une brusque inflexion lorsque la concentration en indium devient faible. Nous avons extrapolé la partie linéaire jusqu'au mercure pur, et comparé la conductivité ainsi déterminée avec celle calculée par la formule de DRUDE en supposant deux électrons libres par atome. Le tableau ci-dessous donne les écarts entre la conductivité théorique d'une

| $\lambda$ (Å) | $\sigma_D(\omega)$ x $10^{15}$ ues | $\sigma_{Hg}(\omega)$ x $10^{15}$ ues | $\sigma_{In\to o}(\omega)$ x $10^{15}$ ues | $\sigma_{Hg} - \sigma_D$ | $\sigma_{In\to o} - \sigma_D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 500 | 1,317 | 1,623 | 1,25 | 0,306 | 0,067 |
| 4 500 | 1,998 | 2,823 | 2,0 | 0,825 | 0,002 |
| 5 500 | 2,706 | 3,927 | 2,75 | 1,221 | 0,002 |
| 6 000 | 3,056 | 4,443 | 3,25 | 1,387 | 0,194 |

part, et les valeurs mesurées et extrapolées, d'autre part. Il est remarquable, qu'aux erreurs d'extrapolation près, la différence soit si faible entre $\sigma_D$ et $\sigma_{In\to o}$. Pour préciser ce résultat, nous avons tracé sur un même graphique, la variation de conductivité mesurée en fonction de la concentration, et calculée par la formule de DRUDE pour chaque alliage (Fig. 27). La courbe théorique (en trait plein) coupe l'axe Hg-pur en un point (cerclé) où la conductivité correspond à 2 électrons libres par atome.

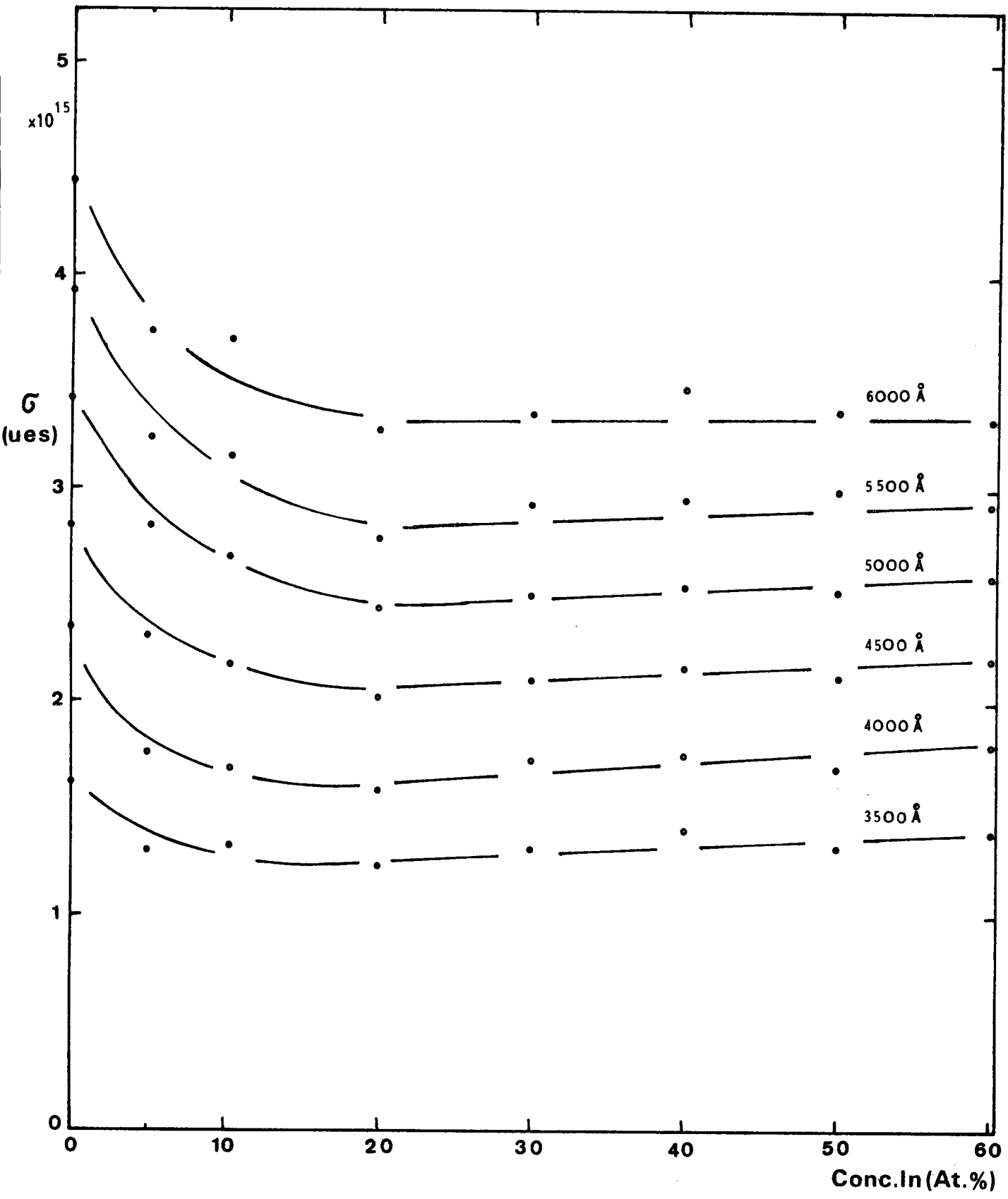



Fig. 26 - Variation de la conductivité du mélange Hg - In à diverses longueurs d'onde

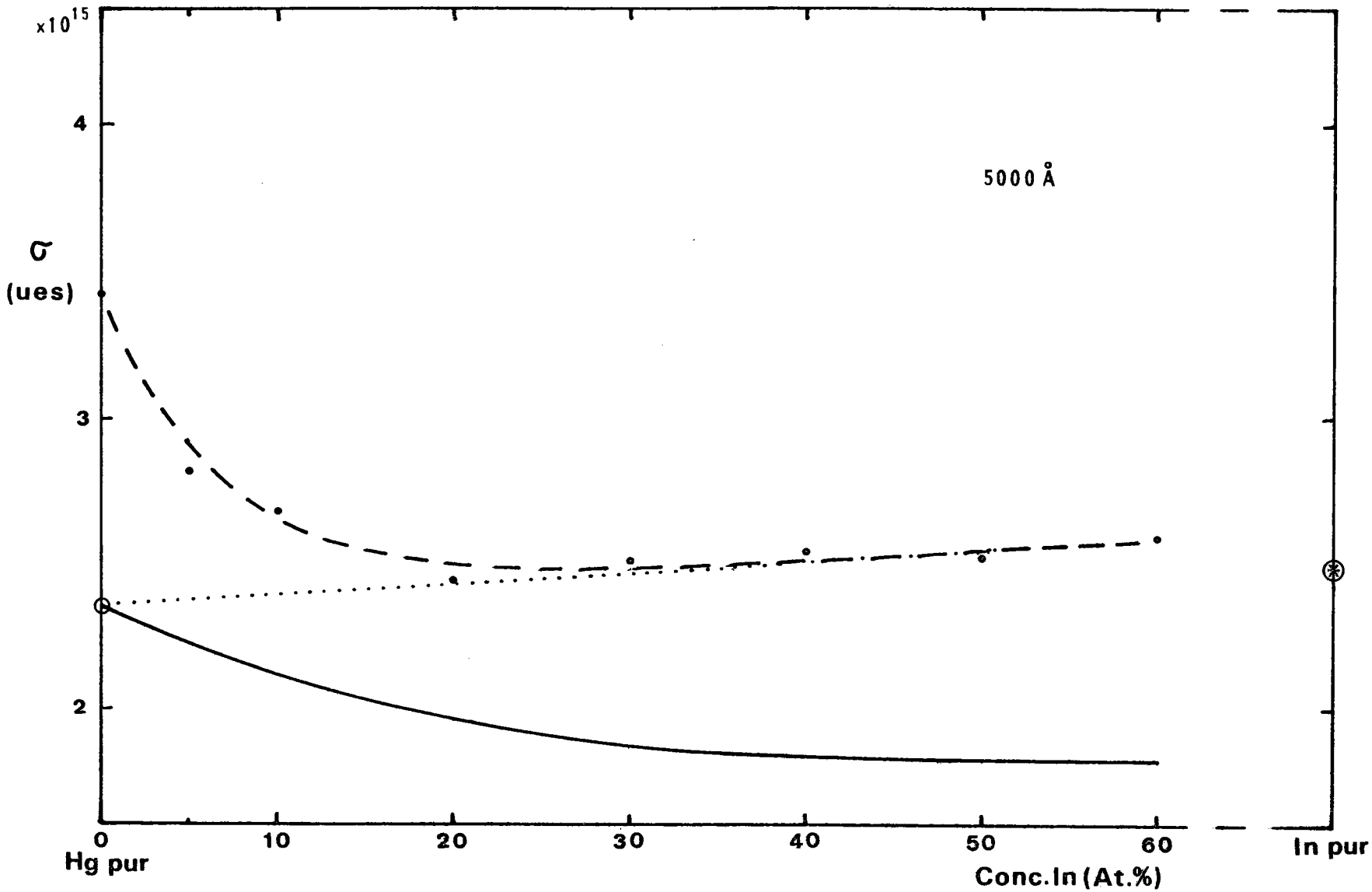



Fig. 27 - Comparaison entre conductivités expérimentale (- -) et théorique (—). Extrapolation de la courbe expérimentale à concentration d'indium nulle (...)

L'extrapolation (pointillés) passe effectivement par ce point.

On peut donc penser que si la conductivité optique du mercure est supérieure à la valeur théorique, c'est bien qu'un nombre d'électrons supérieur à 2 participe à la conduction.

Sur l'échelle In-pur, nous avons reporté la conductivité de l'indium mesurée par ellipsomètrie à 5 000 Å, par MATHEWSON et MYERS [49], à 298°K. Il serait intéressant de pouvoir faire varier la concentration du mélange de Hg-pur à In-pur, car notre courbe expérimentale semble passer légèrement au-dessus de ce point.

Enfin, nous avons comparé, pour chaque concentration, la variation théorique de la conductivité à celle déterminée expérimentalement. (Fig. 28) Les résultats, en accord avec ceux de HODGSON [5] et de GUGGENHEIM [45] qui ont travaillé dans le domaine infra-rouge, montrent que la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales diminue rapidement, pour les faibles concentrations en indium, car l'on tient compte alors dans le calcul d'une densité électronique plus élevée.

Nous nous rallions donc à l'hypothèse selon laquelle le nombre d'électrons libres du mercure est supérieur aux deux électrons de valence. Nous devons envisager alors la participation des électrons 5d à la conduction (FABER [35] - SMITH [7]).

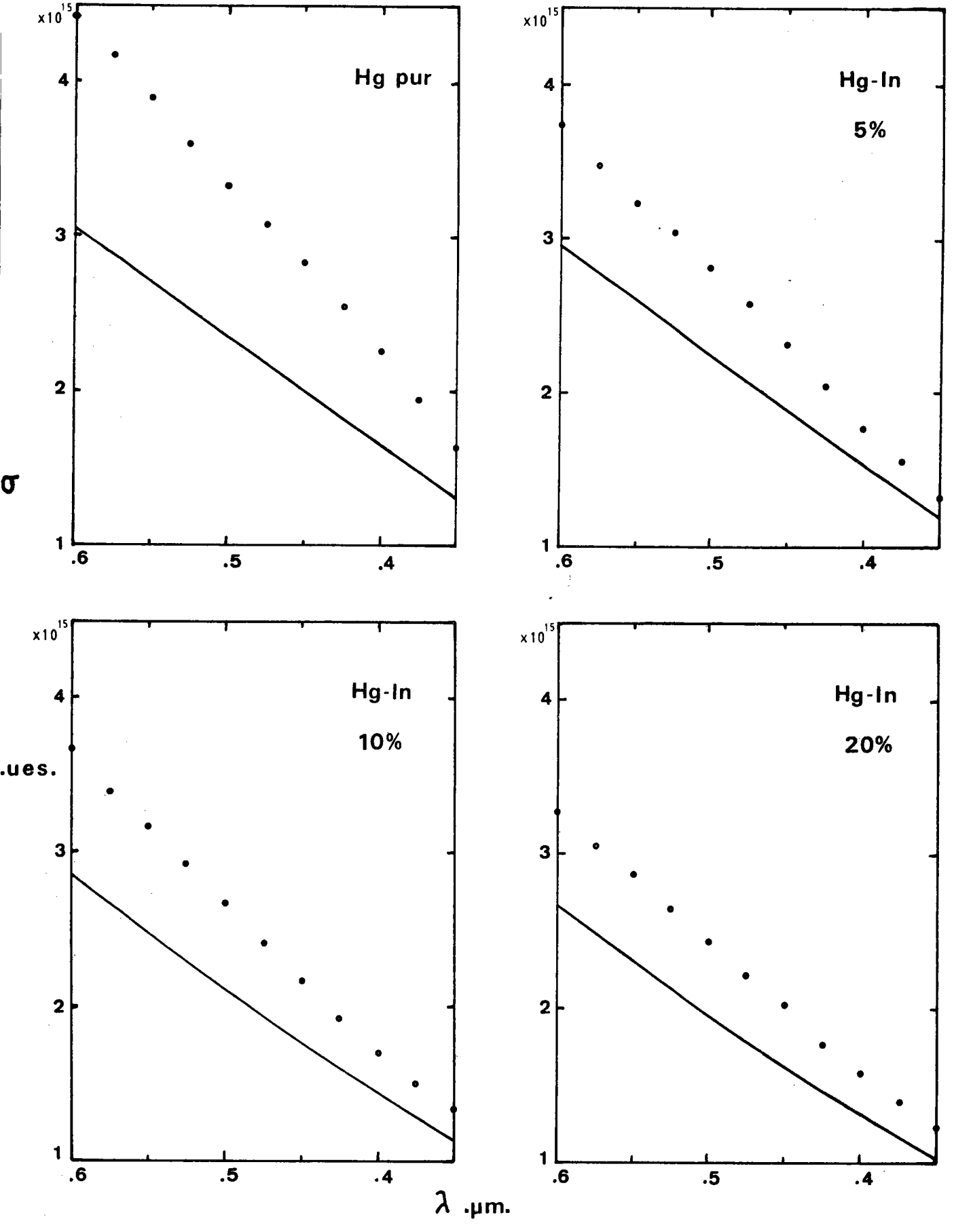



Fig.28-(a) Conductivité optique des amalgames Hg-In. Comparaison entre les valeurs expérimentales(•••) et théoriques(——).

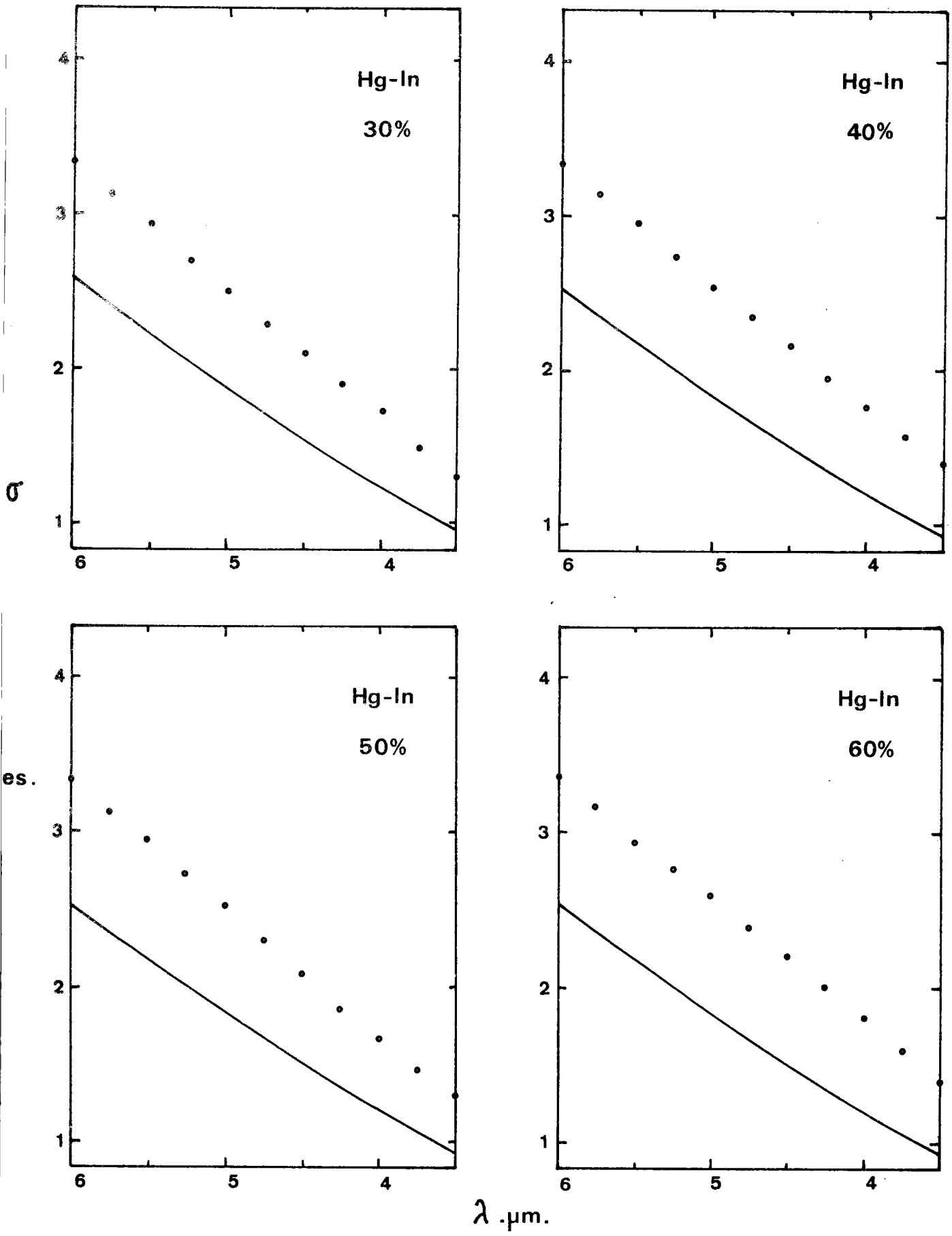



Fig.28-(b) Conductivité optique des amalgames Hg-In. Comparaison entre les valeurs expérimentales(···) et théoriques(——).

## V - CONCLUSION

Le présent travail peut être considéré sous deux aspects :

- la construction et la mise au point d'un ellipsomètre,
- la détermination expérimentale des constantes optiques du mercure et de ses alliages avec l'indium.

Nous avons réalisé et décrit un ellipsomètre qui permet, par son achromaticité et par le type de modulation utilisé, de faire des mesures en continu sur tout un domaine spectral. Cet appareil, d'une bonne précision, présente une grande sensibilité avec les substances qui ont un haut pouvoir réflecteur. Son emploi est donc tout indiqué pour des mesures sur les métaux (à l'état solide ou liquide) et en particulier sur le mercure.

La méthode est basée sur la modulation du faisceau lumineux par biréfringence alternative provoquée. Ce principe simplifie énormément la procédure expérimentale, qui ne fait appel à aucune mesure angulaire (hormis l'angle d'incidence) et ne comporte aucun élément d'optique tel que lame quart d'onde ou compensateur.

Chaque organe du montage a été étudié, réalisé et expérimenté en détail. Le bon fonctionnement de l'ensemble peut être vérifié par l'enregistrement de la variation du paramètre $n_2 = 2\,J_2(A) / 1 + J_o(A)$ en fonction de A. La courbe ainsi obtenue est ensuite comparée à celle, théorique, qui représente cette fonction. Il est également possible de contrôler la validité des résultats de mesures ($S^2 + C^2 = 1$) et par suite la fiabilité de l'appareil.

La propreté de surface de l'échantillon a fait l'objet d'une

étude approfondie. Bien qu'il soit plus sûr de placer celui-ci dans une cellule où l'on fait généralement le vide, les mesures à l'air libre sont quand même valables à condition d'opérer assez rapidement. Inversement, l'absence de fenêtres plus ou moins biréfringentes diminue l'incertitude sur les mesures.

Nous avons déterminé les constantes optiques du mercure et de quelques alliages Hg - In. Nos résultats, en accord avec ceux des auteurs travaillant par ellipsométrie, ne s'accordent pas avec la théorie des électrons libres de DRUDE, où l'on considère seulement deux électrons de conduction par atome pour le mercure.

Les résultats obtenus avec les amalgames Hg - In, montrent que le désaccord disparaît si on tient compte d'une densité électronique plus élevée (ou d'un temps de relaxation plus court). Pour expliquer le comportement anormal du mercure, par rapport aux autres métaux, il faut alors faire intervenir les électrons 5d dans le mécanisme de la conduction.

Il est toutefois surprenant que les auteurs travaillant par réflection trouvent des résultats en parfait accord avec la théorie de DRUDE. Dans leur critique de la méthode ellipsométrique, ils mettent en cause le grand angle d'incidence et la faible pénétration de l'onde qui en résulte. Mais, inversement, la méthode de KRAMERS-KRONIG qu'ils emploient fait appel à certaines approximations. Nous conclurons sur ce point en citant la phrase de CHOYKE, VOSKO et O'KEEFFE [47] : "Cette différence entre les mesures ellipsométriques et à incidence normale a été notée par divers chercheurs et reste une question ouverte."

Ce travail se situe dans le cadre plus vaste de l'étude des propriétés optiques des alliages à l'état liquide. Pour une interprétation plus approfondie des résultats, une extension du domaine spectral vers l'infra-rouge et l'ultra-violet est nécessaire. C'est un de nos premiers objectifs, parallèlement à des études théoriques plus élaborées.

# BIBLIOGRAPHIE


[1] L.G. SCHULZ - J. Opt. Soc. Amer. 47- 64 (1957)
[2] L.G. SCHULZ - Adv. Phys. 6 - 102 (1957)
[3] J. BOIANI et S.A. RICE - Phys. Rev. Vol 187-N°3 (15 Sept. 1969)
[4] S.A. RICE
[5] J.N. HODGSON - Adv. Phys. 16 675 (1967)
[6] T.E. FABER - Adv. Phys. 15 549 (1966)
[7] N.V. SMITH - J. Opt. Soc. AMer. Vol58 - N°1 - (jan. 1968)
[8] J.M. ZIMAN - Phil Mag 6.1013 (1961)
[9] S.N. JASPERSON et S.E. SCHNATTERLY - Rev. Sci. Inst. Vol 40 N° 6 (juin 1969)
[10] A.B. PIPPARD - Roc. Roy. Soc. (London) A 191. 385,399 (1947)
[11] G.E.H. REUTER et E.H. SONDHEIMER. - Proc. Rov Soc. (London) A 195 336 (1948)
[12] J.M. ZIMAN - Principles of the theory of solids - Cambridge University Press (1969)
[13] D.G. AVERY - Proc. Phys. Soc. ( London) B65, 425. (1952)
[14] R.F. POTTER - J. Opt Soc. Amer. 54 - 904 (1964)
[15] E. SCHMIDT - App. Opt. Vol 8 N° 9 p 1905 ( sept 1969)
[16] P. DRUDE - Ann. Phys. U. Chem. 32 - 594 - (1887)
[17] P.H. SMITH - Surface Science 16-34 ( 1969)
[18] J.N. HODGSON - Phil. Mag. 4-183 - (1959)
[19] N.R. COMINS - Phil. Ma . Vol 25 N° 4 p. 817. (Avril 72)
[20] J.C. MILLER - Phil. Ma . 20 N° 168 p. 1115 (1969)
[21] J.R. BEATTIE and G.K.T. CONN - Phil Mag. 46 222 (1955)
[22] J. MONIN, J. HOUDARD et G.A. BOUTRY - C.R. Acad. Sc. Paris t 267, p. 1078 (13 nov 196
[23] A.B. WINTERBOTTOM - Nationnal Bureau of Standards Misc. Pub. 256 - (sept 1964)
[24] S.N. JASPERSON and J.E. SCHNATTERLY - Rev. Sci. Inst. Vol 40 - N° 6 (june 1969)
[25] M. BORN and E. WOLF - Principles of Optics - 3ième édition - Pergamon Press. (p617)
[26] G. BRUHAT - Optique - 4ième édition - Masson et Cie (p. 510)
[27] M. DECUYPER et J. KUNTZMANN - Modèles Mathématiques de la Physique - Dunod Université (p. 55)
[28] HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS - Forty first edition - p 2 501
[29] HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS - Forty first edition - p 2 939
[30] L.P. WHEELER - Phil. Mag. 22, 229 - (1911)
[31] T.E. FABER and N.V. SMITH - J. Opt. Soc. Am. Vol 58 N° 1 (1968)
[32] BORN et WOLF - Principles of Optics 3ième édition - Pergamon Press. (p 632)
[33] P. DRUDE - The Theory of Optics - Dover publication - New York - p 287
[34] N. CUSACK, P. KENDALL et M. FIELDER - Phil. Ma . 10 871 - 1964)
[35] T.E. FABER An Introduction to the Teory of Liquid Metals - Cambridge Univ. press p 39 (1972)
[36] E.G. WILSON et S.A. RICE - Phys. Rev. vol. 145 n° 1 (1966)
[37] J. BOIANI et S.A. RICE - Phys. Rev. Vol 183 n° 3 (1969)
[38] A.N. BLOCH et S.A. RICE - Phys. Rev vol 185 n° 3 (1969)
[39] J.N. HODGSON - Phil. Ma . 4,183 (1959)
[40] L.G. LELYUCK, SHKLYAREVSKII et YAROVAYA - Opt. Spectry (USRR) 16,263 (1964)
[41] L.E. SMITH et R.R. STROMBERG - J. Opt. Soc. Am. 56 - N° 11 (1966)
[42] N.V. SMITH - Adv. Phys. Vol 16 - (1967)
[43] R. EVANS - J. PHYS C - Metals Phys. suppl. N° 2-137 (1970)
[44] E.H. WILSON - Theory of Metals (1936) - Cambridge : University Press.
[45] J. GUGGENHEIM - Phvl. Mag. 22, 833 - (1970)
[46] B. SISKIND , J. BOIANI and S.A. RICE - Phys. Rev. Let. 29 - 5 ( 1972)
[47] W.J. CHOYKE - S.H. VOSKO and T.W. O'KEEFFE- Solid State Com. Vol 9 p 361 - (1971)
[48] L.G. SCHULZ - Acta Cryst. 47. 69 (1957)
[49] A.G. MATHEWSON and H.P. MYERS. - J. Phys. C : Solid State Phys. Vol 5 - 2 503 (1972)

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DU MERCURE ET DE L'AMALGAME INDIUM-MERCURE PAR UNE METHODE ELLIPSOMETRIQUE.

*Ce travail a pour but de présenter les résultats de mesures optiques effectuées sur le mercure et ses alliages liquides avec l'indium et d'établir une comparaison avec la théorie de la conductivité à haute fréquence. Les constantes optiques et électriques ont pu être déterminées par une méthode ellipsométrique basée sur une technique de modulation particulière.*

Les propriétés optiques d'une substance sont déterminées par la réponse du milieu aux champs oscillants d'une onde électromagnétique. Elles sont considérées comme la généralisation à très haute fréquence des propriétés électriques qui correspondent à des champs de basse fréquence. Pour les longueurs d'ondes du domaine optique, les effets magnétiques sont négligeables ; la réponse du milieu est essentiellement dûe au champ électrique. Un métal liquide étant considéré comme isotrope, le vecteur densité de courant est de la forme $\vec{J} = \hat{\sigma}(K,\omega)\vec{E}$. Dans la plupart des cas, K est petit et la conductivité complexe s'écrit $\hat{\sigma}(0,\omega) = \hat{\sigma}(\omega)$. A l'aide des équations de Maxwell, on relie cette constante à la permittivité par la relation $\hat{\sigma}(\omega) = -\frac{i\omega(\hat{\varepsilon}(\omega) - 1)}{4\pi}$. La partie réelle

.../...

$\hat{\sigma}_1(\omega) = \omega\varepsilon_2/4\pi$ représente la conductivité optique qui devient égale à la conductivité électrique $\sigma_{(0)}$ quand $\omega$ tend vers zéro. Dans l'hypothèse où les électrons qui participent à la conduction sont des électrons libres, $\sigma_{(0)} = ne^2\tau/m$. Les formules de Drude qui constituent un point de départ important pour la discussion théorique, donnent la relation entre les conductivités optique et électrique :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Par l'intermédiaire de la permittivité, on relie $\hat{\sigma}(\omega)$ aux constantes optiques n et $\kappa$ qui sont déterminées expérimentalement.

Nous avons réalisé à cette fin un ellipsomètre qui permet, du fait de son achromaticité et par le type de modulation adopté, de faire des mesures en continu sur tout un domaine spectral, dans un temps relativement court. La lumière incidente, polarisée rectilignement est modulée par la traversée d'un bloc de silice fondue, rendu périodiquement biréfringent par contraintes mécaniques. Il en résulte une lumière dont l'ellipticité varie sinusoïdalement. Après réflexion sur l'échantillon, l'intensité modulée reçue par le photomultiplicateur s'exprime en termes de fonction de Bessel dont les composantes alternatives correspondent à la fréquence de modulation et à ses harmoniques. En mesurant, au moyen d'un

.../...

amplificateur à détection synchrone, le rapport entre le fondamental ou l'harmonique 2 et le niveau continu, on obtient directement les quantités cos $\Delta$, sin $\Delta$ et $\frac{(1 - \rho^2)}{(1 + \rho^2)}$, où $\rho$ et $\Delta$ sont les paramètres ellipsométriques à partir desquels on accède aux constantes optiques. Les résultats enregistrés en fonction de la longueur d'onde, sont ensuite exploités sur calculatrice programmée.

Nous avons obtenu, avec le mercure des résultats en parfait accord avec ceux des auteurs utilisant les méthodes ellipsométriques, mais qui présentent une déviation par rapport à la théorie de Drude. Pour expliquer cet écart, nous avons examiné diverses hypothèses, dont la plus séduisante serait la contribution d'électrons d à la conduction. En effet, les résultats expérimentaux s'accordent mieux avec la théorie en considèrant une densité de charges supérieure à celle obtenue avec les deux électrons de valence du mercure.

Les mesures faites sur des amalgames Hg-In, semblent en meilleur accord avec la théorie de Drude. L'écart est d'autant plus faible que la concentration en In augmente.