

## TABLE DE MATIÈRES

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction .....</b>  | <b>9</b>  |
| <br><b>Chapitre I : Les bases théoriques de la diffusion Raman, la photoluminescence et la polarimétrie.....</b>                   | <b>15</b> |
| <b>A. La diffusion Raman .....</b>   | <b>17</b> |
| 1. Modèle physique de l'effet Raman .....  | 18        |
| 2. Effet Raman résonnant .....   | 21        |
| 3. Spectre Raman.....  | 21        |
| <b>B. Les résolutions spatiale et spectrale. ....</b>  | <b>22</b> |
| 1. Résolution spatiale .....   | 23        |
| 2. Résolution spectrale .....  | 24        |
| <b>C. Microscopie en champ proche. ....</b>  | <b>24</b> |
| <b>D. Eléments de la théorie de l'élasticité nécessaires à la mesure du tenseur des contraintes.....</b>                           | <b>25</b> |
| <b>E. Formalisme de la spectroscopie Raman polarisée et son lien avec la mesure des contraintes dans les semiconducteurs. ....</b> | <b>28</b> |
| 1. Milieux opaques faiblement absorbants.....  | 29        |
| 2. Milieux opaques fortement absorbants. ....  | 31        |
| <b>F. Extension de la spectrométrie Raman polarisée vers le Raman polarimétrique: formalismes .....</b>                            | <b>32</b> |
| 1. Notion d'état de polarisation .....   | 33        |
| 2. Formalisme de Jones. ....   | 34        |
| 3. Formalisme de Stokes-Mueller. ....  | 35        |
| 4. La sphère de Poincaré .....   | 38        |
| 5. Degré de polarisation .....   | 39        |
| <b>G. La photoluminescence .....</b>   | <b>40</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>H. Autres techniques de mesures de contraintes.....</b> | <b>41</b> |
| <b>I. Conclusion 1. ....</b>                               | <b>43</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>                                  | <b>44</b> |

## **Chapitre II : Instrumentation ..... 47**

### **A. Le spectromètre micro-Raman..... 49**

1. Sources d'excitation ..... 50
2. La focalisation. .... 50
3. Le cœur et la détection. .... 51
4. Mesures expérimentales de la résolution spectrale. .... 52

### **B. Le spectromètre nano-Raman..... 54**

### **C. Le spectromètre micro- (ou nano-)Raman polarimétrique..... 56**

### **D. Ajout de l'« option » photoluminescence. .... 57**

1. Adaptations mécaniques..... 57
2. Adaptations électronique et informatique. .... 58
3. Réponses spectrales des détecteurs. .... 61
4. Contrôle de la polarisation. .... 63
5. Cartographie en photoluminescence ..... 65

### **E. Conclusion 2. .... 66**

### **Bibliographie..... 68**

## **Chapitre III : Application de la spectroscopie Raman et photoluminescence polarisées à la mesure des contraintes dans des structures semi-conductrices ..... 69**

### **A. Caractérisation de semi-conducteurs micro- et nano-structurés..... 72**

1. Nanolignes de type SOI. .... 72
  - 1.1. Réponse Raman..... 74
  - 1.2. Modélisation physique de l'exaltation ..... 76
  - 1.3. Modélisation de la réponse en fonction de l'azimut de l'échantillon..... 81

|  |  |            |
|--|--|------------|
| 1.4.   | Détermination du tenseur des contraintes pour les deux structures.....   | 86         |
| 1.5.   | Distribution de la contrainte à travers les NL.....  | 90         |
| 1.6.   | Lien entre la géométrie des NL et la mesure des contraintes par effet Raman. ....                              | 93         |
| 2.   | Structures en germanium. ....  | 95         |
| 3.   | Micro-fils de germanium. ....  | 98         |
| 3.1.   | Description des structures et des spectres Raman acquis.....   | 99         |
| 3.2.   | Modélisation de l'état de la contrainte dans les MF.....   | 101        |
| 3.3.   | Micro-disques de germanium.....  | 106        |
| <b>B.</b>  | <b>Caractérisation de structures semi-conductrices à base de GaAs.</b> .....                                   | <b>108</b> |
| 1.   | Spectroscopie Raman et photoluminescence pour la mesure des contraintes dans les cavités de diodes lasers..... | 109        |
| 2.   | Description des structures .....   | 110        |
| 3.   | Montage expérimental et principe de la mesure de contraintes .....   | 111        |
| 4.   | Résultats et discussion .....  | 112        |
| 5.   | Spectroscopie Raman et mesure de contraintes dans les cavités des diodes lasers.....                           | 117        |
| <b>C.</b>  | <b>Conclusion 3</b> .....  | <b>121</b> |
|  | <b>Bibliographie</b> .....   | <b>123</b> |
| <br>   |  |            |
| <b>Chapitre IV : Le Raman polarimétrique : optimisation de la calibration du système et application à la mesure des contraintes..... 129</b> |  |            |
| <b>A.</b>  | <b>Introduction sur la calibration du système</b> .....  | <b>132</b> |
| 1.   | Calcul du vecteur de Stokes : méthode de Fourier.....  | 132        |
| 2.   | Intérêt de la calibration.....   | 135        |
| <b>B.</b>  | <b>Calibration expérimentale de l'instrument à 514 nm</b> .....  | <b>135</b> |
| 1.   | Calibration sur la raie Rayleigh (diffusion élastique) .....   | 137        |
| 1.1.   | Modélisation de la réponse polarimétrique de l'instrument. ....  | 139        |
| 1.2.   | Réponse polarimétrique avec correction .....   | 141        |
| 2.   | Calibration sur une raie Raman : diffusion inélastique .....   | 143        |
| 2.1.   | Calibration de la voie de détection .....  | 144        |
| 2.2.   | Calibration de la voie d'émission. ....  | 148        |
| 2.3.   | Modélisation de l'effet de dépolarisation de l'élément de référence .....                                      | 149        |
| 2.4.   | Optimisation de la durée de calibration .....  | 153        |

|  |                |
|--|----------------|
| <b>C. Réponse polarimétrique et contraintes .....</b>  | <b>156</b>     |
| 1. Détermination du tenseur des contraintes dans un alliage SiGe par spectroscopie Raman polarisée ..... | 156            |
| 2. Etude de la réponse polarimétrique d'un alliage SiGe contraint .....                                  | 162            |
| <b>D. Conclusion 4 .....</b>   | <b>166</b>     |
| <b>Bibliographie.....</b>  | <b>168</b>     |
| <br><b>Conclusion générale .....</b>   | <br><b>169</b> |
| <b>Perspectives.....</b>   | <b>173</b>     |
| A. Le nano-Raman polarimétrique.....   | 173            |
| B. La photoluminescence polarisée ou polarimétrique exaltée. ....  | 174            |
| C. L'autofocus.....  | 176            |
| <b>Annexes .....</b>   | <b>177</b>     |
| Annexe A : Structure des bandes de Si et de GaAs.....  | 177            |
| Annexe B : Matrices de réfraction et de Fresnel .....  | 178            |
| Annexe C: Matrices de rotation.....  | 180            |
| Annexe D : Modélisation de l'ouverture numérique. ....   | 181            |
| <b>Bibliographie.....</b>  | <b>183</b>     |

## Introduction

La compacité et la miniaturisation des appareils électroniques sont devenues, de nos jours, un véritable défi technique pour les industriels, car celles-ci présentent un intérêt majeur pour l'utilisateur sur le plan de la mobilité, espace de rangement et facilité d'usage. En même temps, une réduction en taille des systèmes est synonyme de minimisation des dimensions des composants qui les constituent. C'est dans ce contexte que le mot « nanotechnologie » trouve son sens en pratique. Ainsi, plusieurs procédés de fabrication de nanostructures tels que, par exemple, la CVD (*Chemical Vapor Deposition* en anglais) et ces dérivés [1], ont vu le jour afin de permettre de s'attaquer à cette problématique. En revanche, la mise en œuvre de tels composants nécessite également des outils de caractérisation et de contrôle qualité adéquats, afin d'optimiser et valider les produits fabriqués. C'est dans cette approche « d'expertise » que s'inscrivent certains appareils d'instrumentation scientifique tels que les diffractomètres de rayons X (DRX), les spectromètres micro- et nano-Raman, les techniques de microscopies optiques (en champ proche ou lointain) ou électroniques (à balayage ou local) et d'autres.

En 2005 est née une forte collaboration entre le LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces) de l'Ecole Polytechnique et la société HORIBA Scientific dans le but de travailler ensemble sur le développement d'instruments capables de caractériser des micro- et nano-objets. Le premier « acteur » est reconnu sur le plan national et international dans le domaine des procédés de dépôt de couches minces et la fabrication de nanostructures à base de silicium et carbone pour des applications telles que la fabrication des cellules solaires, transistors, capteurs... tandis que le second est l'un des leaders mondiaux en spectroscopie et instrumentation scientifique. Cette « union » avait pour but initial de concevoir un spectromètre Raman de résolution spatiale nanométrique, appelé nano-Raman, ce qui avait été réalisé grâce aux travaux de thèse de Q. Nguyen [2] entre 2005 et 2008. Ensuite, les performances de l'appareil ont été élargies en intégrant en son sein un polarimètre de Stokes-Mueller, dont la phase d'implémentation a été initiée fin 2009 par le doctorant suivant. Ce concept est une idée de R. Ossikovski [3] dans le but d'extraire des informations provenant directement de l'objet grâce à la mesure de la matrice Raman-Mueller. Cependant, l'intégration des deux appareils s'est avérée difficile à cause de la complexité des interactions qui se produisent entre la lumière diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) et les sous-ensembles constituant le système optique du spectromètre Raman. Pour cela, un des objectifs de ce travail de thèse a été d'étalonner et d'améliorer les performances de cette « option »

instrumentale afin d'avoir des précisions sur les vecteurs de Stokes ou les matrices de Mueller mesurés du même ordre que celles issues des polarimètres « classiques ». Par ailleurs, le spectromètre, dans sa version initiale, ne permettait pas de réaliser des cartographies Raman en configuration de rétrodiffusion normale. Cela a nécessité le rajout d'un ensemble de deux tables de déplacements motorisées, synchronisées avec le système de détection. Afin d'étendre les capacités de caractérisation de l'équipement, nous avons également rajouté une détection à diode à avalanche (APD, *avalanche photodiode* en anglais) rendant possible l'acquisition du signal de photoluminescence (PL). L'utilisation combinée de ces deux options a rendu ainsi possible l'acquisition de cartographies de luminescence en mode d'imagerie rapide (20  $\mu$ s / point). Ces aspects d'extension des possibilités de mesure de l'appareil ont constitué la partie instrumentale du travail de thèse. Cependant, nous nous sommes également intéressés à la caractérisation de diverses nano- et micro-structures semiconductrices en employant les instrumentations développées, validant ainsi leur efficacité ; ceci représente le deuxième volet de notre travail.

Dans le premier chapitre, nous décrirons, de façon phénoménologique, la physique et le formalisme sous-jacent à chaque type de signal détecté (diffusions Rayleigh et Raman, luminescence). Après une description (simplifiée) de la diffusion Raman, nous nous focaliserons sur le lien existant entre celle-ci et les états de polarisation de la lumière incidente et diffusée. En parallèle, une ouverture sur la phase applicative va également être faite, à travers la présentation des relations nécessaires de la théorie de l'élasticité et de la méthodologie de la spectroscopie Raman polarisée pour la mesure des contraintes dans les semi-conducteurs. Nous définirons de même les termes de résolutions spatiale et spectrale qui s'avèrent très importants pour la connaissance de la limite de détection d'un instrument de spectroscopie. Nous montrerons notamment comment nous pouvons améliorer ces deux paramètres, car ils conditionnent substantiellement la détection des contraintes dans les nanostructures, sur le plan applicatif. Ensuite, nous présenterons les outils mathématiques qui permettent de décrire un état de polarisation via le formalisme de Stokes pour le développement du spectromètre Raman polarimétrique. Enfin, avant de conclure ce chapitre, nous aborderons la physique de la photoluminescence qui se révèle être une solution alternative pour l'analyse des contraintes résiduelles. D'autres techniques alternatives de mesure des contraintes seront également mentionnées.

Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation de l'expérimentation instrumentale existante, ainsi qu'aux « options » développées ou optimisées. Nous commencerons par une

description du spectromètre Raman « classique ». Ensuite nous montrerons son couplage avec un microscope en champ proche dans le but d'améliorer la résolution spatiale et présentant la géométrie avantageuse de rétrodiffusion en incidence oblique que nous utiliserons par la suite. L'insertion du polarimètre au sein du spectromètre sera également décrite et discutée, de même que le rajout des déplacements motorisés. Enfin, nous présenterons le principal développement instrumental réalisé, notamment la mise en place d'un système de détection du signal de luminescence. Nous verrons de même les différentes adaptations qui ont été faites sur l'instrument afin de conditionner ce signal pour la réalisation de cartographies.

Quant au troisième chapitre, il fait le lien entre les deux premiers à travers l'application principale de l'instrument qu'est l'analyse des contraintes. Dans cette partie, nous allons appliquer les méthodologies conçues afin de caractériser des macro-, micro- et nanostructures semi-conductrices. La première structure caractérisée, de type SOI (*silicon on insulator* en anglais) est constituée de nano-lignes d'épaisseur nanométrique et de différentes largeurs. L'objectif de cette étude est la compréhension physique du phénomène d'amplification de la réponse Raman observée dans ce type de nanostructures, en lien direct avec la largeur des nano-lignes, et la mise à profit de ce phénomène pour la mesure des contraintes biaxiales présentes dans les nano-lignes. Le deuxième type de structures est à base de germanium. Il s'agit de micro-fils et micro-disques qui peuvent être utilisés comme guides d'onde ou cavités de diodes laser pompées optiquement. L'objectif est le même que le précédent : évaluer l'état de la contrainte. Nous devons noter que la forme des structures citées ci-dessus a été intentionnellement conçue afin d'introduire de la contrainte de façon contrôlée. Cependant, de ce fait, son évaluation n'est pas aussi directe que dans une couche mince « semi-infinie » (*full sheet* en anglais) et nécessite parfois la modélisation de la réponse Raman en fonction de la forme de l'objet. Les derniers types de structures que nous analyserons dans ce chapitre sont des cavités de diodes lasers à base d'arséniure de gallium. Pour celles-ci, contrairement aux nano-lignes de Si et les micro-fils/disques de Ge, la contrainte mécanique est un « facteur indésirable » qu'il faut réduire autant que possible. En effet, elle accélère la dégradation thermique de la diode et réduit sa durée de vie. La spectroscopie Raman s'étant révélée inefficace pour la caractérisation de ces structures, nous avons développé et employé la technique de la photoluminescence polarisée. Notons au final que ces trois types de structures représentent chacune un grand intérêt technologique et proviennent respectivement de nos partenaires, industriels et académiques, le CEA-LETI, le

Laboratoire d'électronique fondamentale (IEF) de l'Université d'Orsay et la société 3SPotonics.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus sur le développement du spectromètre Raman polarimétrique. Cette étude a débuté avec la mise en place d'une méthodologie originale de calibration qui consiste à déterminer les matrices de Mueller du générateur d'états de polarisation ou PSG (*polarization state generator*) et de l'analyseur d'états de polarisation ou PSA (*polarization state analyzer*). Ces deux matrices conditionnent l'obtention de la matrice de Mueller-Raman de l'échantillon et, de façon plus globale, permettent de connaître la réponse de l'instrument en lumière polarisée, d'une importance primordiale pour les applications (la méthodologie de la détermination des contraintes notamment). Dans un premier temps, la méthode de calibration a été validée sur le signal de diffusion Rayleigh, du fait de son rapport signal sur bruit très confortable comparé à celui du signal Raman. Les résultats ont montré que la réponse polarimétrique propre de l'instrument présente de forts effets de biréfringence, de dichroïsme et de dépolarisation. Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode de calibration de ces trois propriétés polarimétriques directement sur le signal Raman et étudierons leur influence sur la réponse de l'instrument. Ensuite, nous appliquerons l'approche polarimétrique pour la détermination du tenseur de contraintes dans une couche mince épitaxiale de silicium-germanium. Le tenseur des contraintes du même échantillon sera mesuré par spectroscopie Raman polarisée au préalable via la seule analyse de la fréquence des modes de vibration Raman détectés. Une comparaison entre les deux approches sera faite par le biais des résultats obtenus.

Dans la conclusion, nous reprendrons les points importants de chaque partie présentée ci-dessus. Elle fera également l'objet d'une discussion sur le choix judicieux d'une technique donnée par rapport à l'application visée. Nous ferons également le bilan de la configuration instrumentale existante, davantage développée et optimisée durant ces travaux de thèse. Une synthèse des applications explorées, en matière de mesure de contraintes, sera également effectuée. Nous terminerons par les perspectives, de nature instrumentale ou applicative, qui découlent des observations, résultats et limites que nous avons identifiés pendant la réalisation de ce travail.

[1] **Michael Hitchman**, *Chem Vap Deposition* **1995** *1*, No 1, **Alan T. Collins**, *Chem Vap Deposition* **1995**, *1*, No1



[2] **Q. Nguyen**, *Mise en point d'un spectromètre Raman fonctionnant à l'échelle nanométrique et son application à la caractérisation des nanostructures*, Thèse de doctorat, 2008.

[3] **A. De Martino, B. Drevillon and R. Ossokovski**, *Polarimetric Raman system and Method for analyzing a simple*, 20080304061 12-11 (2008)

### ***Publications à comité de lecture issues des travaux de cette thèse***

1. G. Ndong, G. Picardi, D. Rouchon, C. Licitra, J. Eymery, R. Ossikovski, *Determination of the biaxial stress in strained silicon nanostripes through polarized oblique incidence Raman spectroscopy*, *J. Appl. Phys.* **114**, 164309 (2013).
2. G. Ndong, G. Picardi, M. Chaigneau, R. Ossikovski, *Retardation assisted enhanced Raman scattering from silicon nanostripes in the visible range*, *Nanotechnology* **24**, 035705 (2013)
3. R. Ossikovski, G. Picardi, G. Ndong, M. Chaigneau, *Raman spectroscopy and polarization: selected case studies*, *C. R. Physique* **13**, 837 (2012)
4. P. Boucaud, M. El Kurdi, A. Ghrib, M. Prost, M. de Kersauson, S. Sauvage, F. Aniel, X. Checoury, G. Beaudoin, L. Largeau, I. Sagnes, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, *Recent advances in germanium emission*, *Photon. Res.* **1**, 102 (2013)
5. M. de Kersauson, M. Prost, A. Ghrib, M. El Kurdi, S. Sauvage, G. Beaudoin, L. Largeau, O. Mauguin, R. Jakomin, I. Sagnes, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, P. Boucaud, *Effect of increasing thickness on tensile-strained germanium grown on InGaAs buffer layers*, *J. Appl. Phys.* **113**, 183508 (2013)
6. A. Ghrib, M. de Kersauson, M. El Kurdi, R. Jakomin, G. Beaudoin, S. Sauvage, G. Fishman, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, I. Sagnes, P. Boucaud, *Control of tensile strain in germanium waveguides through silicon nitride layers*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 201104 (2012)
7. M. El Kurdi, M. de Kersauson, A. Ghrib, M. Prost, S. Sauvage, R. Jakomin, G. Beaudoin, O. Mauguin, L. Largeau, I. Sagnes, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, P. Boucaud, *Strain engineering for optical gain in germanium*, *ECS Transactions* **50**, 363 (2012)
8. R. Jakomin, M. de Kersauson, M. El Kurdi, L. Largeau, O. Mauguin, G. Beaudoin, S. Sauvage, R. Ossikovski, G. Ndong, M. Chaigneau, I. Sagnes, P. Boucaud, *High quality tensile-strained n-doped germanium thin films grown on InGaAs buffer layers*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 091901 (2011)

**Chapitre I :**  
**Les bases théoriques de la diffusion**  
**Raman, la photoluminescence et la**  
**polarimétrie.**

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>A. La diffusion Raman .....</b>   | <b>17</b> |
| 1. Modèle physique de l'effet Raman .....  | 18        |
| 2. Effet Raman résonnant .....   | 21        |
| 3. Spectre Raman.....  | 21        |
| <b>B. Les résolutions spatiale et spectrale. ....</b>  | <b>22</b> |
| 1. Résolution spatiale .....   | 23        |
| 2. Résolution spectrale .....  | 24        |
| <b>C. Microscopie en champ proche. ....</b>  | <b>24</b> |
| <b>D. Eléments de la théorie de l'élasticité nécessaires à la mesure du tenseur des contraintes.....</b>                           | <b>25</b> |
| <b>E. Formalisme de la spectroscopie Raman polarisée et son lien avec la mesure des contraintes dans les semiconducteurs. ....</b> | <b>28</b> |
| 1. Milieux opaques faiblement absorbants.....  | 29        |
| 2. Milieux opaques fortement absorbants. ....  | 31        |
| <b>F. Extension de la spectrométrie Raman polarisée vers le Raman polarimétrique: formalismes .....</b>                            | <b>32</b> |
| 1. Notion d'état de polarisation .....   | 33        |
| 2. Formalisme de Jones. ....   | 34        |
| 3. Formalisme de Stokes-Mueller. ....  | 35        |
| 4. La sphère de Poincaré .....   | 38        |
| 5. Degré de polarisation .....   | 39        |
| <b>G. La photoluminescence .....</b>   | <b>40</b> |
| <b>H. Autres techniques de mesures de contraintes.....</b>   | <b>41</b> |
| <b>I. Conclusion 1. ....</b>   | <b>43</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>  | <b>44</b> |

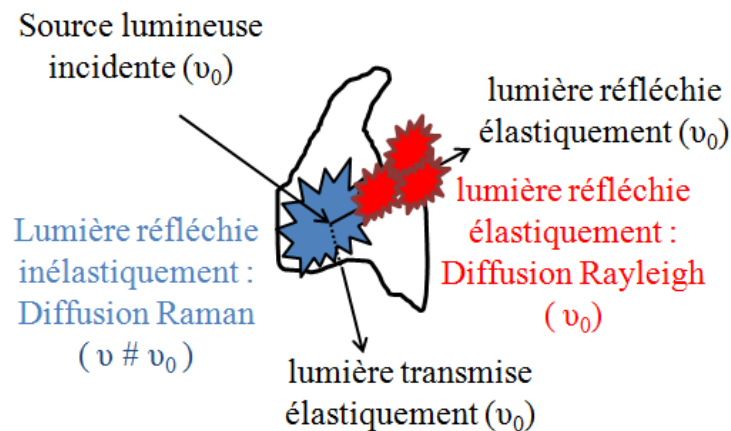
Les applications dont nous nous intéressons dans cette thèse nécessitent des techniques de caractérisation optique de nature parfois différente. Une bonne compréhension des concepts théoriques derrière ces techniques permet de mieux discriminer les paramètres pertinents liés au problème que l'on veut résoudre.

Ce chapitre est dédié à la présentation des bases des méthodes de caractérisation que nous allons utiliser par la suite, ainsi qu'aux formalismes sous-jacents. Dans ce sens, il représente notre « boîte à outils » conceptuelle et théorique. La première technique que nous allons considérer est la spectroscopie Raman (polarisée ou non), dont les prédictions théoriques ont vu le jour vers 1920, seulement quelques années avant l'observation expérimentale de l'effet Raman (1928). La deuxième technique est la photoluminescence qui est historiquement beaucoup plus ancienne. En effet, si l'on considère que toute expérience scientifique commence par l'observation, il semblerait que la mention la plus ancienne de la notion de luminescence est un écrit chinois traitant de l'observation de la bioluminescence dans les vers luisants et les lucioles daté entre 1500 et 1000 ans avant notre ère... [1]. Le 17<sup>ème</sup> siècle verra très rapidement le début de la véritable démarche scientifique sur ce phénomène avec des figures telles que Galilée, Huygens, Newton... Quant à la troisième technique, basée sur une des propriétés optiques fondamentales présente dans les deux autres, notamment la polarisation, découle des idées de Malus et Arago au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Nous allons rappeler les théories de base de ces trois techniques, ainsi que leur intérêt à la caractérisation de micro- et nanostructures.

## **A. La diffusion Raman**

La diffusion Raman est généralement définie comme une diffusion inélastique de la lumière par un milieu excité à l'aide d'une source de photons. Elle est marquée, en particulier, par une émission de rayonnement à la fréquence « propre » du milieu, différente de la fréquence de la source excitatrice. La première expérimentation de cette forme de diffusion est l'œuvre de l'Indien Chandrasekhar Venkata Raman [2]. Le décalage de la fréquence observé est dû simplement à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Le signal à la fréquence diffusée  $\nu$  est très faible par rapport à celui de la diffusion élastique, dite de Rayleigh, de fréquence  $\nu_0$  (laquelle coïncide avec la fréquence de l'excitation), car seul environ un photon sur  $10^7$  est réémis par le milieu. La figure 1-1 illustre les phénomènes mis

en jeu lors de l'interaction entre la source lumineuse et le matériau ; cependant, il serait plus intéressant de donner une description physique des ceux-ci.



**Figure 1-1 :** Schéma montrant les phénomènes de diffusion Raman et Rayleigh dans un milieu.

### 1. Modèle physique de l'effet Raman

Afin de décrire le phénomène de diffusion Raman, la mécanique quantique reste l'approche la plus adaptée, car elle permet d'imager l'interaction de la lumière avec la matière quel que soit son état (solide, liquide ou gazeux). A cet effet, nous considérons un atome, un cristal ou une molécule manifestant plusieurs transitions, donc possédant plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle. Chaque niveau (ou état), à commencer par l'état fondamental, peut être excité par l'usage d'une source de rayonnement extérieure. Le processus de la diffusion Raman comporte donc deux étapes principales :

- Interaction entre un photon incident et un phonon avec pour résultat l'absorption du photon et la promotion du phonon à un niveau d'énergie supérieur appelé « état virtuel ».
- Désexcitation du phonon à un niveau d'énergie inférieur, différent de l'état initial, avec la réémission d'un photon diffusé.

Ces étapes se déroulent essentiellement grâce à l'état virtuel et sont résumés sur la figure 1-2. Nous pouvons y voir plus généralement les différentes formes de diffusion possibles. En effet, le phénomène de diffusion n'apparaît que si la fréquence du photon incident  $\nu$  est supérieure à la fréquence vibrationnelle du phonon  $\nu_d$  ; en utilisant les règles

de sélection quantiques, on peut montrer dans ce cas que seuls les niveaux d'énergie  $n$ ,  $n-1$  et  $n+1$  sont actifs (le niveau initial étant  $n$ ), ce qui engendre des processus de diffusion de photons d'énergie  $h\nu$  (diffusion Rayleigh),  $h(\nu-\nu_d)$  (diffusion Raman Stokes) et  $h(\nu+\nu_d)$  (diffusion Raman anti-Stokes). Le premier est de nature élastique, alors que les deux derniers sont inélastiques. De plus, l'un de deux états impliqués, initial ou final, du phonon est toujours l'état fondamental ( $n = 0$ ).

Comme la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble d'atomes (ou molécules) obéit à la loi statistique de Maxwell-Boltzmann, il vient donc que, pour une température donnée, seuls ceux (ou celles) se trouvant dans l'état excité pourront engendrer la transition anti-Stokes de  $n$  vers  $n-1$  ( $= 0$ ) suivant le processus en deux étapes décrit ci-dessus. C'est la raison pour laquelle nous observons expérimentalement une différence significative en intensité entre les raies Raman Stokes et anti-Stokes. Le rapport de ces deux intensités peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left( \frac{\nu + \nu_d}{\nu - \nu_d} \right) \exp\left( -\frac{h\nu_d}{k_b T} \right) \quad I-1$$

$T$ ,  $k_b$ ,  $h$ ,  $I_{AS}$  et  $I_S$  représentent respectivement la température, la constante de Boltzmann, l'intensité de la raie anti-Stokes et celle de la raie Stokes.

En revanche, un traitement analytique des phénomènes mis en évidence ci-dessus peut également se faire en mécanique classique, bien que ne permettant pas de quantifier le rapport d'intensités entre les raies Stokes et anti-Stokes. En effet, lorsque nous éclairons un cristal par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence  $\nu$ , la lumière peut être réfléchiée, transmise, absorbée ou diffusée. Au dernier cas est généralement associé le tenseur de polarisabilité  $\bar{\bar{\alpha}}$  du cristal. La grandeur polarisabilité est qualitativement définie comme la capacité d'un nuage électronique à se déformer sous l'action du champ électrique. Ainsi, le vecteur moment dipolaire induit  $\vec{P}$  devient :

$$\vec{P} = \bar{\bar{\alpha}} \vec{E} \quad I-2$$

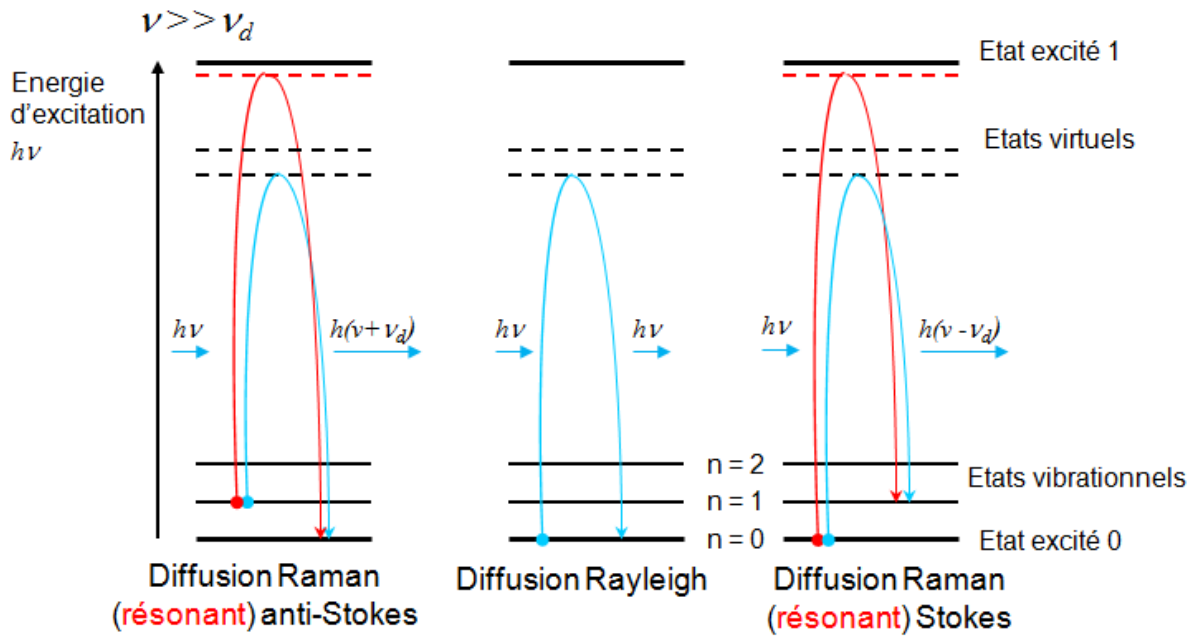
Le vecteur  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$  représente le champ électrique,  $\vec{E}_0$  et  $\nu$  étant respectivement son amplitude et sa fréquence. Les vibrations d'un atome (ou d'une molécule) modulent la polarisabilité d'où, pour un mode de vibration  $d$  à la fréquence  $\nu_d$  et de coordonnée normale

$\vec{Q} = \vec{Q}_0 \cos(2\pi\nu_d t)$  avec  $Q_0$ , étant l'amplitude, cette modulation peut être approximée au premier ordre du développement en série de Fourier par

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q \quad 1-3$$

En utilisant l'équation 1-3, l'équation 1-2 pour la polarisabilité prend la forme

$$P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu - \nu_d)t) + \cos(2\pi(\nu + \nu_d)t)] \quad 1-4$$



**Figure 1-2 :** Schéma montrant les principaux processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes (résonant en rouge)

L'équation 1-4 montre explicitement que le moment dipolaire induit  $\vec{P}$  comporte trois termes à de fréquences différentes :

- Le premier terme,  $(\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t)$ , décrit la diffusion Rayleigh.
- Le second,  $\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cdot E_0 [\cos(2\pi(\nu - \nu_d)t)]$ , représente la diffusion Raman Stokes.



- Le troisième,  $\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cdot E_0 [\cos(2\pi(\nu + \nu_d)t)]$ , correspond à la diffusion Raman anti-Stokes.

Ainsi, tout comme dans l'approche quantique, nous retrouvons les trois processus de diffusion, mais également les informations concernant la présence ou non des raies de diffusion (la règle de sélection) à travers les dérivées partielles du tenseur polarisabilité par rapport aux coordonnées normales. Reste à élucider le cas où la fréquence d'excitation  $\nu$  est telle que le niveau virtuel est proche d'un niveau vibrationnel appartenant à un niveau électronique excité ; cf. figure I-2.

## 2. Effet Raman résonnant

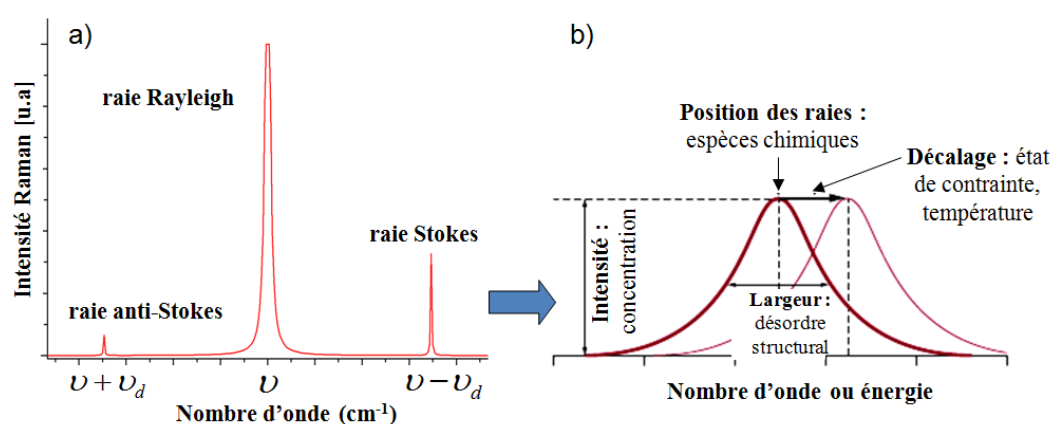
L'effet Raman résonnant est un cas particulier de l'effet Raman ; il se produit lorsque la fréquence de la radiation excitatrice est voisine de la fréquence d'un niveau électronique excité dans le cristal [16]. Dans ce cas, la transition virtuelle excitée peut être assimilée à une transition électronique réelle. En conséquence, l'intensité de la diffusion Raman augmente fortement. La figure I-2 illustre ce phénomène (dessins en rouge).

A titre d'illustration, nous pouvons prendre l'exemple du silicium dont le gap direct se situe à une énergie d'environ 3,5 eV (correspondant à une longueur d'onde  $\lambda = 354$  nm) [15]. Le phénomène de résonance est donc susceptible de se produire pour des longueurs d'onde d'excitation autour de 354 nm ; par exemple, en utilisant un laser argon ultra-violet ( $\lambda = 363,8$  nm).

## 3. Spectre Raman

L'effet Raman est généralement mesuré par un spectromètre Raman. La mesure est sous la forme d'un spectre Raman qui représente les intensités détectées d'un ensemble de modes vibrationnels (pics ou raies Raman) en fonction de l'énergie (exprimée en eV), du nombre d'onde (noté  $\nu$  ou  $\bar{\nu}$  ; en  $\text{cm}^{-1}$ ), ou de la longueur d'onde (notée  $\lambda$  ; en nm). La figure I-3a présente un spectre Raman « générique ». Il est constitué d'une raie Rayleigh (ou raie de la source excitatrice), un (ou des) pic(s) de vibration Stokes et un (ou des) pic(s) de vibration anti-Stokes. Le plus généralement, on ne représente que la partie Stokes (ou anti-Stokes) du

spectre et on soustrait l'énergie (ou le nombre d'onde) du rayonnement d'excitation ; on parle alors de « décalage Raman ». La figure 1-3b liste les différentes informations chimiques et physiques que nous pouvons extraire à partir des paramètres (position, largeur, amplitude) d'un pic Raman. En effet, la spectroscopie Raman, au regard de cette figure, apparaît comme une méthode d'analyse potentiellement très riche nous permettant d'identifier, par exemple, les espèces chimiques grâce à la position des raies, leur concentration par la mesure de l'intensité, le désordre structural dans le milieu à partir de l'élargissement du pic, ainsi que l'état de contrainte ou la température par la mesure du décalage du pic Raman par rapport à sa position de référence (position du pic de la structure non contrainte ou à la température ambiante). C'est la dernière information citée qui fera majoritairement l'objet des chapitres III et IV. D'autres paramètres instrumentaux nécessitent également de l'attention ; ce sont les résolutions spatiale et spectrale fixant les limites de détection de l'appareil.



**Figure 1-3 :** Spectre Raman avec les différentes informations qu'il contient : a) différentes parties d'un spectre Raman, b) informations typiquement fournies par un pic Raman

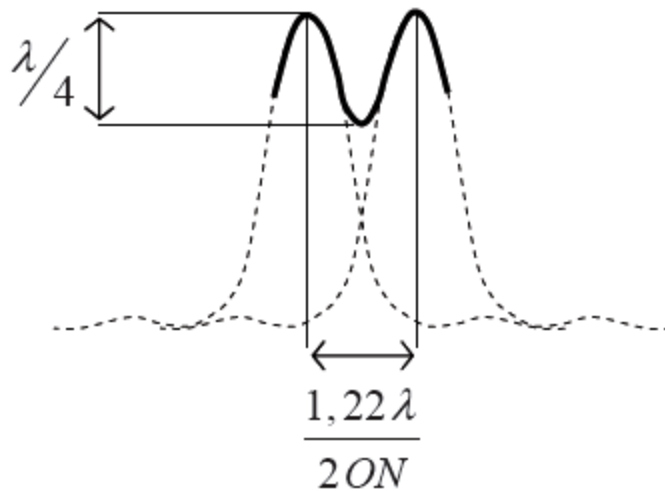
## B. Les résolutions spatiale et spectrale.

La résolution peut être définie comme la capacité d'un système de détection à discerner deux entités différentes (objets ou rayonnements). Elle est parfois appelée « limite de détection » et permet techniquement, en tant que paramètre, de choisir le type d'instrument à utiliser en fonction des structures à analyser. Pour notre appareil Raman, deux paramètres s'avèrent importants : la résolution spatiale et la résolution spectrale.

## 1. Résolution spatiale

Elle a été définie quantitativement par le physicien britannique Lord Rayleigh (prix de Nobel de Physique 1904). Etant donné que la plupart des spectromètres Raman sont couplés avec un microscope optique servant à focaliser la lumière d'excitation sur l'échantillon et à collecter le signal de diffusion, c'est donc celui-ci qui va imposer la résolution spatiale qualitativement définie comme la dimension (ou la taille) minimale d'un objet nettement visible. Dans la stipulation de Lord Rayleigh, deux objets sont distincts si le sommet de la tache de diffraction de l'un correspond au premier minimum (annulation) de l'autre (voir figure 1-4). L'équation 1-5 montre que cette résolution dépend de la longueur d'onde d'excitation et de l'ouverture numérique  $ON$  de l'objectif du microscope.

$$r_{spatial} \approx \frac{1,22 \lambda}{2n \sin(\varphi)} \approx \frac{0,61 \lambda}{ON} \quad 1-5$$



**Figure 1-4 :** Illustration du critère de Rayleigh (ou d'Abbe).

Elle met également en évidence que, plus l'ouverture est grande et la longueur d'onde est courte, meilleure est la résolution spatiale. En effet, ceci découle du caractère ondulatoire de la lumière, car la tache de diffraction produite par l'interaction entre une radiation monochromatique focalisée et un objet possède un diamètre fini  $r_{spatial}$ , utilisé dans le critère de l'opticien allemand E. Abbe, équivalent à celui de Lord Rayleigh. Ainsi, si nous nous limitons à l'usage des sources, émettant dans la gamme du visible, de longueur d'onde minimale de 400 nm (ce qui est notre cas), la résolution maximale de notre instrument sera

égale à  $0,27\text{ }\mu\text{m}$  environ avec un objectif standard plan d'agrandissement  $100\times$  et d'ouverture numérique correspondante de 0,9. Pour plus de détails sur l'importance de ce paramètre dans un cas pratique, on peut consulter avec profit l'article de B. Dietrich [3] qui montre l'importance de ce paramètre dans des applications telles que la détermination des contraintes mécaniques dans des microfils de silicium.

## 2. Résolution spectrale

Théoriquement, le spectre d'une source monochromatique issu d'un instrument parfait correspond à un pic de Dirac. Or, si l'on considère un système réel, constitué d'un ensemble d'optiques diffractives, le même spectre va dépendre de la fonction de transfert de l'appareil. Cette fonction résulte des différentes fonctions de transfert de chaque élément optique (miroirs, trou confocal, lentilles, réseaux, filtres ...) traversé par la lumière jusqu'au détecteur ; la convolution de celle-ci avec le Dirac idéal produit une raie généralement assimilable à une Lorentzienne avec une largeur spectrale finie. C'est cette largeur (ou encore, élargissement) qui est appelée résolution spectrale. Nous nous en doutons bien qu'il est difficile de déterminer théoriquement ce paramètre, car les diverses fonctions élémentaires ne sont pas exactement connues. Cependant, il existe un moyen simple d'évaluer expérimentalement la fonction de transfert de l'instrument par le biais d'une raie plasma ou une raie laser à faible puissance dont les spectres s'approchent de celui d'une source « de Dirac ».

## C. Microscopie en champ proche.

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution spatiale est limitée en spectroscopie Raman classique, car elle utilise un microscope classique, dit confocal, qui ne peut « voir » des objets dont la taille est inférieure à  $r_{\text{spatial}}$  (critère d'Abbe). Pour remédier à cela, E. H Synge proposa en 1928 une nouvelle technique de caractérisation de nanostructures par l'utilisation, en guise de sonde, d'une plaque métallique percée d'un trou dont le diamètre  $d$  est inférieur à la longueur d'onde d'excitation. Bien des années plus tard, cette idée sera reprise par Ash [4] et Nicholls qui l'expérimenteront dans le domaine des micro-ondes en passant d'une résolution spatiale d l'ordre de  $\lambda$  à  $\lambda/60$ . L'idée va gagner en maturité vers les années 80 en donnant naissance à une nouvelle technique de microscopie : celle du champ

proche optique (acronyme en anglais NSOM, *Near-field Scanning Optical Microscopy*). La fin de la décennie 1980 voit ainsi l'apparition de plusieurs types de microscopes à champ proche basés non pas sur des sondes à trous, mais à pointes : les NSOM (utilisant comme sondes des pointes à ouverture) et les A-NSOM (utilisant comme sondes des pointes sans ouverture).

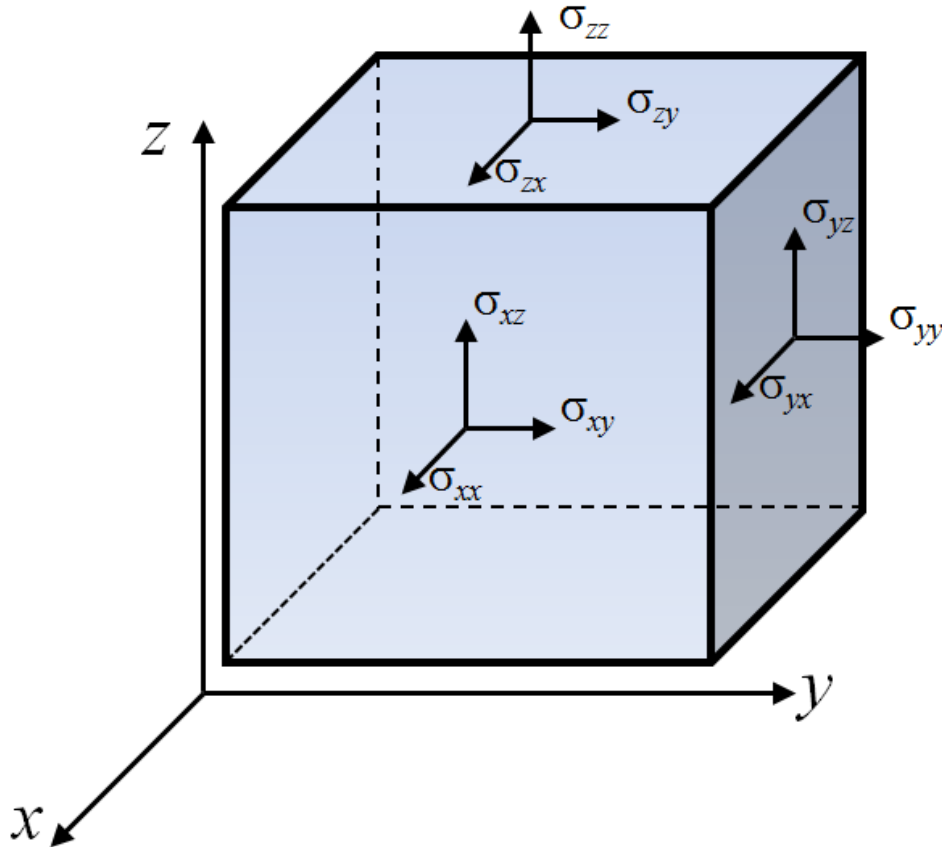
En parallèle, d'autres techniques vont également voir le jour comme celle basée sur l'effet SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy* en anglais), encore appelée « effet de diffusion Raman exaltée de surface » et annoncée par Fleischmann en 1974 [5]. C'est une technique qui vise à amplifier le signal de diffusion Raman grâce à la taille et à la géométrie de particules situées sur la surface de l'échantillon. C'est également vers les années 80 que la recherche de l'explication de l'origine de cet effet va prendre de l'ampleur ; elle sera attribuée à des effets d'exaltation de nature électromagnétique et chimique.

Dans le but d'amplifier (ou « exalter ») le signal Raman tout en gardant la résolution spatiale inférieure à la longueur d'onde, il devient expérimentalement judicieux de combiner un A-NSOM, fonctionnant en mode AFM (*Atomic Force Microscopy* en anglais) ou en mode STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), avec un spectromètre Raman conventionnel. Ceci a été réalisé, aux alentours des années 2000, pratiquement simultanément par plusieurs groupes, donnant naissance à une technique de caractérisation originale de nanostructures que l'on nomme couramment TERS (en anglais, *Tip Enhanced Raman Spectroscopy*) ou « diffusion Raman exaltée par pointe ». Elle est également appelée nano-Raman ou Raman en champ proche. Les détails de cette technique peuvent être trouvés dans les références [6-7-8]. Comme les expériences, réalisées pour la mesure des contraintes, n'ont pas nécessité cette technique, mais ont uniquement utilisé sa géométrie particulière de rétrodiffusion oblique, nous nous sommes restreints ici à sa simple mention.

#### **D. Éléments de la théorie de l'élasticité nécessaires à la mesure du tenseur des contraintes.**

Avant de s'intéresser au lien profond existant entre la spectroscopie Raman et les contraintes mécaniques, intentionnellement appliquées ou résiduelles, induites dans un cristal, il est judicieux de décrire premièrement le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à une sollicitation extérieure. Les contraintes sont représentées en général par un tenseur symétrique d'ordre 2 à 6 composantes où, par convention, les directions  $x$  et  $y$  sont définies généralement

comme étant dans le plan du matériau, et  $z$  est la coordonnée normale à la surface. En 1676, Robert Hooke, physicien anglais, étudie le lien entre la déformation d'un objet et « la volonté » de celui-ci de revenir à son état initial (non déformé). Ainsi, il établit une relation linéaire, communément appelée « loi de Hooke » qui lie les contraintes appliquées à un objet aux déformations subies par celui-ci. La figure 1-5 montre les différentes composantes du tenseur des contraintes, noté  $[\sigma]$ .



**Figure 1-5:** Représentation des composantes du tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$ ,  $(i, j) = \{x, y, z\}$  dans un milieu. Il est à noter que  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ .

Elles peuvent se calculer à partir des composantes du tenseur de déformation  $[\varepsilon]$  grâce à la relation 1-6, explicitant mathématiquement la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \Leftrightarrow \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad 1-6$$

Les  $C_{ijkl}$  et  $S_{ijkl}$  sont appelés respectivement constantes d'élasticité (ou de rigidité) et constantes de souplesse ; elles dépendent de la nature du matériau.

De façon générale, cette équation peut se mettre sous forme matricielle, plus compacte :

$$[\sigma] = [C][\varepsilon] \Leftrightarrow [\varepsilon] = [S][\sigma] \quad I-7$$

Dans ce cas, [C] et [S] deviennent des tenseurs de rang 4, avec  $3^4 = 81$  composantes. Dans certains ouvrages, ces tenseurs sont notés  $\overline{\overline{\sigma}}, \overline{\overline{\varepsilon}}, \overline{\overline{C}}$  et  $\overline{\overline{S}}$ . Suite aux relations de symétrie,  $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$  et  $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$ , le nombre de composantes indépendantes des tenseurs [C] et [S] passe de 81 à 21. Une représentation simplifiée de ces tenseurs a été introduite par Voigt.

La notation (ou convention) de Voigt est très utilisée pour réduire le nombre d'indices d'un tenseur symétrique. En considérant les relations de symétrie, les indices  $(i,j)$  et  $(k,l)$  peuvent être réduits en adoptant les notations suivantes :  $11 (xx) \rightarrow 1, 12 (xy) \rightarrow 4, 13 (xz) \rightarrow 6, 21 (yx) \rightarrow 4, 22 (yy) \rightarrow 2, 23 (yz) \rightarrow 5, 31 (zx) \rightarrow 6, 32 (zy) \rightarrow 5, 33 (zz) \rightarrow 3$ . Ceci permet de transformer les tenseurs de rang 2 en vecteurs colonne à six paramètres, de même que les tenseurs de rang 4 en matrices carrées de dimension  $6 \times 6$ . Les tenseurs des contraintes et des déformations deviennent dans ce cas des vecteurs  $\vec{\sigma}$  et  $\vec{\varepsilon}$  définis par l'équation I-8

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_1 = \sigma_{11} \\ \sigma_2 = \sigma_{22} \\ \sigma_3 = \sigma_{33} \\ \sigma_4 = (\sigma_{12} + \sigma_{21})/2 \\ \sigma_5 = (\sigma_{23} + \sigma_{32})/2 \\ \sigma_6 = (\sigma_{13} + \sigma_{31})/2 \end{bmatrix} \quad \vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 = \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} \\ \varepsilon_5 = \varepsilon_{23} + \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_6 = \varepsilon_{13} + \varepsilon_{31} \end{bmatrix} \quad I-8$$

La réduction du nombre de composantes des tenseurs élastiques et de souplesse peut également se faire par des considérations de symétrie cristalline. Dans notre cas, nous nous intéressons essentiellement à la détermination du tenseur des contraintes dans les structures cristallines telles que le silicium, germanium ou l'arséniure de gallium dont le réseau cristallin est cubique. Par conséquent, seules 3 composantes sont indépendantes dans ces tenseurs ; nous obtenons ainsi :

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad [S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad 1-9$$

Les équations 1-8 et 1-9 représentent les relations de base dont nous ferons fréquemment l'usage dans les chapitres III et IV. Elles nous permettront, grâce à la mesure des fréquences vibrationnelles des structures par spectroscopie Raman, d'accéder indifféremment aux composantes du tenseur des contraintes ou des déformations par la loi de Hooke.

### **E. Formalisme de la spectroscopie Raman polarisée et son lien avec la mesure des contraintes dans les semiconducteurs.**

Comme nous l'avons vu dans la section A, l'effet Raman est essentiellement dû à la modification du tenseur de polarisabilité d'un système atomique ou moléculaire suite au changement du moment dipolaire électronique induit par l'action du champ électrique d'excitation. Par ailleurs, lorsque nous appliquons des contraintes mécaniques à un matériau, nous modifions également sa structure électronique. En conséquence, ce changement peut être caractérisé par spectroscopie Raman, car il modifie les fréquences propres de vibration des atomes (molécules) constituant le matériau. Dans notre cas, ce sont des structures semi-conductrices qui nous intéressent, en particulier celles qui cristallisent dans un système cubique, telles que le silicium, germanium, ou l'arséniure de galium : c'est donc la fréquence vibrationnelle du réseau cristallin qui est modifiée par la contrainte.

Dans toute la partie expérimentale de cette thèse nous avons utilisé uniquement des sources excitatrices visibles. Les matériaux cités ci-dessus peuvent être classés en deux groupes (matériaux opaques faiblement ou fortement absorbants) suivant leur pouvoir d'absorption dans le visible. La diffusion Raman étant fortement liée à l'absorption, le germanium, par exemple, étant plus absorbant que le silicium, sa réponse Raman est très sensible non seulement à la contrainte, mais également à la température. [9, 10]



## 1. Milieux opaques faiblement absorbants.

Les milieux faiblement absorbants sont caractérisés par la partie imaginaire quasi nulle de l'indice de réfraction (ou de la fonction diélectrique). Ces matériaux présentent donc une faible absorption, car celle-ci décroît avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans la gamme du visible (de 400 à 800 nm) [10]. Ainsi, pour décrire la mesure des contraintes dans les structures telles que le Si ou le GaAs, nous pourrions nous contenter de prendre en compte juste la partie réelle de l'indice de réfraction, ce qui n'est pas le cas pour le Ge ou l'alliage SiGe avec un pourcentage en Ge relativement élevé.

L'intensité de la diffusion Raman découlant de la règle de sélection (équation 1-4) est de la forme :

$$I \propto \left| \sum_k e_s^T R_k e_i \right|^2 \quad 1-10$$

Les vecteurs  $e_i$  et  $e_s$  représentent respectivement les champs électriques incident et diffusé,  $R_k$  est le tenseur Raman du mode de vibration  $k$  pour la structure cristalline donnée. Cette relation explicite la forte dépendance de l'intensité Raman détectée des paramètres (intensité et polarisation) des champs électriques entrant en jeu. Or, ces derniers dépendent des paramètres intrinsèques du matériau (indice de réfraction) et des capacités de focalisation du microscope utilisé. En outre, les tenseurs  $R_k$  décrivant le matériau peuvent être modifiés en présence de contraintes mécaniques. Ainsi, l'intensité de diffusion réellement détectée devient :

$$I \propto \left| \sum_k e_s^T(ON) R_k^{\text{modif}} e_i(ON) \right|^2 \quad 1-11$$

$$ON = n \sin(\varphi)$$

$ON$  est l'ouverture numérique dépendant de l'indice de réfraction  $n$ ,  $\varphi$  est l'angle d'incidence et  $R_k^{\text{modif}}$  est le tenseur Raman modifié. L'équation 1-11 montre implicitement la dépendance des polarisations incidente et diffusée de l'ouverture numérique de l'objectif ; celle-ci doit être prise en compte explicitement si des objectifs d'ouverture numérique suffisamment grande (typiquement,  $ON > 0,3$ ) sont utilisés, ce qui a été parfois le cas dans nos expériences. Nous reviendrons sur les détails de cette relation à la fin du paragraphe suivant.

En particulier, si le matériau caractérisé est un cristal dont le réseau est cubique, la règle de sélection Raman prédit trois modes de vibration optiques, dont deux modes transverses  $TO_1$  et  $TO_2$  et un mode longitudinal LO. Du fait de l'orthogonalité des modes, l'intensité de diffusion Raman s'écrit

$$I \propto \left| e_s^T R_1^{\text{modif}} e_i \right|^2 + \left| e_s^T R_2^{\text{modif}} e_i \right|^2 + \left| e_s^T R_3^{\text{modif}} e_i \right|^2 \quad 1-12$$

$R_1^{\text{modif}}, R_2^{\text{modif}}, R_3^{\text{modif}}$  sont les tenseurs Raman modifiés des trois modes de vibration. Si l'orientation cristallographique est connue, il est possible de calculer les trois tenseurs ci-dessus à partir des vecteurs propres issus de l'équation séculaire

$$\begin{vmatrix} K - \mathcal{U} = \\ \begin{matrix} p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{xy} & 2r\varepsilon_{xz} \\ 2r\varepsilon_{xy} & p\varepsilon_{yy} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{yz} \\ 2r\varepsilon_{xz} & 2r\varepsilon_{yz} & p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}) - \lambda \end{matrix} \end{vmatrix} = 0 \quad 1-13$$

$I$  est la matrice identité,  $p$ ,  $q$  et  $r$  représentent les potentiels de déformation des phonons (PDP), les  $\varepsilon_{mn}$  avec  $(m, n) = \{x, y, z\}$  sont les composantes du tenseur de déformation  $\varepsilon$ . Ainsi, nous obtenons

$$R_i^{\text{modif}} = \sum_{k=1}^3 \nu_i^{(k)} R_k \quad 1-14$$

Les tenseurs  $R_k$ , tout comme dans l'équation 1-5, sont les tenseurs Raman des trois phonons dans un cristal cubique non contraint, exprimés dans un référentiel cristallin donné. Les  $\nu_i^{(k)}$  sont les  $k$ -ièmes composantes du vecteur propre associé au mode de vibration  $i$ . A titre d'exemple, le tableau 1-1 contient les tenseurs Raman des trois phonons pour un cristal cubique orienté (001) dans deux référentiels :  $\{[100], [010], [001]\}$  et  $\{[110], [1-10], [001]\}$ . Dans le premier référentiel le cristal est non contraint, alors que dans le deuxième une contrainte plane biaxiale a été appliquée (et l'équation 1-14 a été utilisée). Ces deux ensembles de tenseurs nous seront utiles par la suite.

Les valeurs propres obtenues à partir de l'équation 1-13 permettent de déterminer les fréquences propres qui sont directement liées aux composantes du tenseur des déformations  $[\varepsilon]$ . Ce lien sera explicité dans le chapitre III.

| Référentiels                               | $R_1$   | $R_2$   | $R_3$  |
|--|---|---|--|
| $\{[100], [010], [001]\}$<br>non contraint | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$  |
| $\{[110], [1-10], [001]\}$<br>contraint    | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ |

**Tableau 1-1 :** Tenseurs Raman des trois modes de vibration optiques, excités dans un cristal cubique orienté (001) dans deux référentiels, non contraint et biaxialement contraint.

## 2. Milieux opaques fortement absorbants.

Les milieux fortement absorbants se caractérisent par la partie imaginaire non négligeable de leur fonction diélectrique. Ceci entraîne une forte sensibilité de la réponse optique de ces matériaux par rapport à la température. Ainsi, les paramètres du signal de diffusion Raman (intensité, élargissement et position du pic) vont dépendre non seulement de la contrainte appliquée, mais aussi de la température. Expérimentalement, nous verrons dans le chapitre III comment nous pouvons discriminer les composants du tenseur des déformations et la température sachant que les deux paramètres sont généralement calculés à partir de la position d'un pic Raman. L'absorption étant lié à la partie imaginaire de l'indice de réfraction du matériau, l'intensité de Diffusion Raman s'écrit

$$I \propto \left| \sum_k e_s^T(\overline{ON}) R_k^{\text{modif}} e_i(\overline{ON}) \right|^2 \quad 1-15$$

$$\overline{ON} = \bar{n} \sin(\varphi)$$

Dans ce cas, l'indice de réfraction n'est plus un nombre réel, mais complexe, Ainsi les composantes du vecteur champ électrique incident deviennent également des nombres complexes. Quant aux tenseurs Raman, ils ne subissent pas de changements et sont données par les expressions du paragraphe précédent.

Quelle que soit l'absorption du matériau, l'usage d'objectifs à grande ouverture numérique pour focaliser le faisceau laser sur l'échantillon et collecter la lumière diffusée doit être modélisé en conséquence pour décrire les états de polarisation « réels » du rayonnement

d'excitation et diffusé. A cet effet, les vecteurs champs électriques incident et diffusée entrant dans l'équation 1-15 deviennent :

$$\vec{e}_{inc}(\bar{n}, \varphi_r) = T_i \vec{e}_i = N(\varphi_r) F_{01}(\bar{n}, \varphi_r) \vec{e}_i \quad 1-16$$

$$\vec{e}_{diff}(\bar{n}, \varphi_r) = T_d \vec{e}_i = N(\varphi_r) F_{10}(\bar{n}, \varphi_r) \vec{e}_s \quad 1-17$$

$N(\varphi_r)$ ,  $F_{ij}$   $i = \{0,1\}$  sont respectivement les matrices de réfraction et de Fresnel pour chaque rayon  $r$  incident et diffusé à un angle  $\varphi_r$ .  $T_i$  et  $T_d$  représentent les matrices de transformation de chaque rayon lumineux incident et diffusé  $r$ . Nous voyons que la modélisation de l'objectif génère des ensembles de vecteurs champs électriques incident et diffusé complexes. Les propriétés d'absorption (faible ou forte) sont maintenant explicitement prises en compte lors du calcul de l'intensité, l'élargissement et la fréquence Raman. Les formes explicites des matrices  $N$ ,  $F_{10}$ ,  $F_{01}$ , et  $T_d$  sont données dans l'annexe B.

## **F. Extension de la spectrométrie Raman polarisée vers le Raman polarimétrique: formalismes**

Nous avons vu précédemment que l'intensité de la diffusion Raman dépend non seulement du tenseur Raman du matériau, mais aussi des polarisations incidente et diffusée. La technique de la spectroscopie Raman polarisée, utilisant uniquement des états de polarisation rectilignes que l'on considère totalement polarisés, risque d'atteindre ses limites dans l'étude de milieux dépolarisants. L'exemple type est celui de la caractérisation des cellules biologiques où la dépolarisation est fortement présente, ou bien l'utilisation d'un polaroïd en guise de polariseur dans l'instrument, car ce dernier polarise seulement partiellement la lumière. Pour tenir compte des effets de dépolarisation, un état de polarisation rectiligne, supposé totalement polariser, doit être remplacé par un état réel partiellement polarisé. Ainsi, la diffusion Raman polarisée utilisant le formalisme de Jones pour modéliser un état de polarisation « se transforme » en diffusion Raman polarimétrique par l'usage du formalisme de Stokes-Mueller. Ce dernier permet de décrire tout état de polarisation par le biais du calcul des vecteurs de Stokes à partir de l'intensité du signal détecté. Ce nouveau concept va nous permettre non seulement de nous affranchir des problèmes de dépolarisation, mais également de pouvoir mesurer la matrice de Mueller-Raman de l'échantillon qui souvent

contient des informations supplémentaires sur les structures caractérisées. Dans cette partie, nous nous focaliserons uniquement sur la description d'un état de polarisation suivant les formalismes de Jones et Stokes. Ensuite, nous choisirons le formalisme le plus adapté que nous appliquerons dans le chapitre IV pour décrire le système Raman polarimétrique et notamment, sa calibration.

## 1. Notion d'état de polarisation

La polarisation est liée au caractère vectoriel des ondes électromagnétiques. Ainsi, si nous considérons une onde plane monochromatique de pulsation  $\omega$ , se propageant dans la direction  $z$ , l'orientation de son vecteur champ électrique dans le plan normal à la direction  $z$  définit son état de polarisation. Les composantes du champ dans le repère cartésien  $(O, x, y, z)$  sont :

$$\vec{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_x = E_{0x} \cos(\omega t - kz - \Phi_x) \\ E_y = E_{0y} \sin(\omega t - kz - \Phi_y) \end{bmatrix} \quad 1-18$$

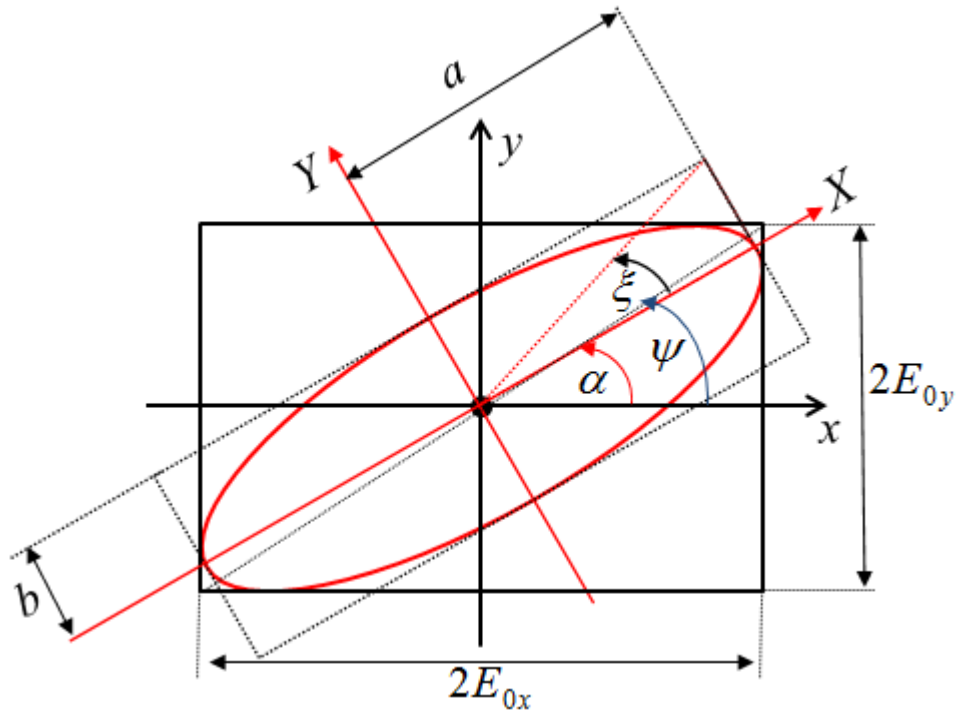
$E_{0x}$  et  $E_{0y}$  sont les amplitudes réelles des composantes  $E_x$  et  $E_y$ ,  $k$  est la norme du vecteur d'onde,  $\Phi_x$  et  $\Phi_y$  sont les phases respectives du champ suivant  $x$  et  $y$ . L'évolution de la trajectoire du vecteur champ électrique  $\vec{E}(z, t)$  dans le plan  $(x, y)$  décrivant l'état de polarisation est donné par l'équation de l'ellipse [11]:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} \cos(\Phi) = \sin^2(\Phi) \quad 1-19$$

$\Phi = \Phi_x - \Phi_y$  est le déphasage entre les deux composantes du champ. La figure 1-6 représente l'état de polarisation le plus général, c'est-à-dire l'état elliptique qui s'obtient lorsque  $E_{0x}$  est différent de  $E_{0y}$  et  $\Phi$  est différent de  $\{0[\pi], \frac{\pi}{2}[\pi]\}$ . Cette figure montre également les deux façons de définir l'ellipse de polarisation : soit par le triplet  $\{E_x, E_y, \Phi\}$ , soit par les paramètres géométriques  $\{\xi, \alpha, \Psi\}$  représentant respectivement l'ellipticité, l'azimut et l'angle diagonalisant défini à partir du grand axe  $a$  et du petit axe  $b$  de l'ellipse. Si

$\Phi = 0[\pi]$ , l'onde sera polarisée rectilignement.

$\Phi = \frac{\pi}{2} [\pi]$ , l'onde sera polarisée circulairement.



**Figure 1-6 :** Etat de polarisation elliptique dans le plan  $(x, y)$

Si nous considérons un système optique constitué de plusieurs éléments, il devient difficile de trouver une expression analytique de l'état de polarisation en sortie de ce dernier. Dans ce but, le modèle matriciel proposé par Jones est le plus adapté et simple d'utilisation.

## 2. Formalisme de Jones.

En 1941, Jones a introduit une nouvelle façon de représenter un état de polarisation via les notations complexes. Le vecteur champ électrique n'est plus caractérisé par ses composantes réelles, mais par des nombres complexes de type « phasor »; celui-ci porte le nom de vecteur de Jones. Le vecteur de Jones caractérisant le vecteur champ électrique donné par l'équation 1-18 est

$$\vec{J} = \begin{bmatrix} \bar{E}_x \\ \bar{E}_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{0x} e^{-i\Phi_x} \\ E_{0y} e^{-i\Phi_y} \end{bmatrix} = e^{-i\delta} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\Phi} \end{bmatrix} \quad 1-20$$

$\delta$  est la « phase absolue » et  $\Phi$  est le déphasage défini dans l'équation 1-19,  $\bar{E}_x$  et  $\bar{E}_y$  sont les amplitudes complexes du champ électrique. Il est tout à fait possible de réécrire l'équation 1-20, normalisée par l'intensité totale, dans le repère  $(O, X, Y, Z)$  avec les paramètres géométriques  $\{\xi, \alpha, \Psi\}$  de la figure 1-6. Il vient

$$\vec{J}_{(X,Y)} = \frac{1}{\sqrt{E_{0x}^2 + E_{0y}^2}} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\Phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\Psi) \\ \sin(\Psi) e^{i\Phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha) \cos(\xi) - i \sin(\alpha) \sin(\xi) \\ \sin(\alpha) \cos(\xi) + i \cos(\alpha) \sin(\xi) \end{bmatrix} \quad 1-21$$

L'intensité de l'onde peut être également calculée à partir du vecteur de Jones,

$$I = \vec{J}^* \vec{J} = \bar{E}_x \bar{E}_x^* + \bar{E}_y \bar{E}_y^* \quad 1-22$$

où  $\vec{J}^*$  est le vecteur de Jones complexe-conjugué du vecteur  $\vec{J}$ . Le plus grand inconvénient de ce formalisme est qu'il décrit uniquement de la lumière totalement polarisée. Afin de décrire les phénomènes de polarisation partielle et de dépolarisation expérimentalement présents dans notre instrument, nous ferons usage du formalisme de Stokes-Mueller.

### 3. Formalisme de Stokes-Mueller.

La grandeur mesurable en optique expérimentale reste l'intensité lumineuse détectée par l'instrument, exprimée par un nombre réel. Or, comme nous l'avons vu précédemment, l'état de polarisation du champ électrique dans la formulation de Jones est décrit par des grandeurs complexes et de plus, ne traite pas le cas de polarisation partielle ; ainsi, le formalisme dit de Stokes présente des avantages au niveau expérimental et permet de décrire d'une manière générale tout état de polarisation.

#### 3.1 Onde lumineuse totalement polarisée

Le vecteur de Stokes d'une onde plane totalement polarisée se propageant dans la direction  $z$  est défini par quatre composantes de la manière suivante :

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \\ E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \\ 2E_{0x}E_{0y}\cos(\Phi) \\ 2E_{0x}E_{0y}\sin(\Phi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{45} + I_{-45} \\ I_{CD} - I_{CG} \end{bmatrix} \quad 1-23$$

Cette équation révèle le lien étroit existant entre les paramètres de Stokes et l'intensité mesurée : toutes les composantes sont des formes quadratiques du champ électrique. Elle manifeste également une interaction entre les composantes via le déphasage  $\Phi$ . Nous voyons également que l'amplitude et la phase de l'onde se retrouvent explicitement dans la définition des composantes de  $\vec{S}$ . Nous pouvons aussi remarquer que l'élévation au carré de toutes les composantes conduit à une relation d'égalité entre le carré de la première et la somme des carrés des trois dernières.

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 = (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 + (2E_{0x}E_{0y}\cos(\Phi))^2 + (2E_{0x}E_{0y}\sin(\Phi))^2 \quad 1-24$$

Cela signifie que le paramètre  $S_0$  est l'intensité totale détectée  $I_0 = I_x + I_y$  et que  $S_1$  représente la différence de signal détecté suivant les directions  $x$  et  $y$ . Quant aux paramètres  $S_2$  et  $S_3$ , on montre d'après la relation 1-24 que le premier est lié à la différence d'intensité des composantes linéaires polarisées à  $45^\circ$  et  $-45^\circ$ , et le deuxième est attribué à la différence des intensités des polarisations circulaire droite ( $I_{CD}$ ) et gauche ( $I_{CG}$ ). Ces relations peuvent également être reliées aux paramètres géométriques  $\{\xi, \alpha, \psi\}$ . Pour ce faire, il nous faut d'abord établir les relations liant ceux-ci aux paramètres de l'onde  $\{E_x, E_y, \Phi\}$ . La figure 1-6 permet d'écrire

$$\tan \Psi = \frac{E_{0x}}{E_{0y}} \quad \tan 2\Psi = \frac{2E_{0x}E_{0y}}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \quad 1-25A$$

$$\sin 2\Psi = \frac{2E_{0x}E_{0y}}{E_{0x}^2 + E_{0y}^2} \quad \tan 2\varepsilon = \frac{2ab}{a^2 - b^2} \quad 1-25B$$

$$\tan \varepsilon = \frac{b}{a} \quad \sin 2\varepsilon = \frac{2ab}{a^2 + b^2} \quad 1-25C$$



$$\tan 2\alpha = \frac{2E_{0x}E_{0y}}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \cos(\Phi) \quad 1-25D$$

A partir de ces relations, après avoir normalisé les paramètres de Stokes par  $S_0$ , l'équation 1-23 devient

$$\vec{S}_N = \frac{\vec{S}}{S_0} = \begin{bmatrix} 1 \\ S_1/S_0 \\ S_2/S_0 \\ S_3/S_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos(2\xi)\cos(2\alpha) \\ \cos(2\xi)\sin(2\alpha) \\ \sin(2\xi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos(2\Psi) \\ \sin(2\Psi)\cos(\Phi) \\ \pm \sin(2\Psi)\sin(\Phi) \end{bmatrix} \quad 1-26$$

L'équation 1-26 montre que les paramètres  $2\xi$  et  $2\alpha$  peuvent être interprétés comme représentant les coordonnées polaires d'un point  $P$  situé dans l'espace tridimensionnel de repère cartésien  $(O, x, y, z)$ . Par analogie, en constituant un repère  $(O, S_1/S_0, S_2/S_0, S_3/S_0)$ , il devient aisé de représenter un état de polarisation sur une sphère à partir de ces paramètres géométriques. Un point  $P$  sur cette sphère sera donc caractérisé par un vecteur  $\overrightarrow{OP}$  de coordonnées polaires  $\{1, 2\xi, 2\alpha\}$  qui sont liées directement aux coordonnées cartésiennes  $(S_{1P}/S_0, S_{2P}/S_0, S_{3P}/S_0)$  par l'équation 1-26.

### 3.2 Onde partiellement polarisée

Dans la pratique, la mesure des intensités se fait à l'aide des détecteurs dont les temps d'intégration sont très supérieurs à celles de la période d'oscillation de l'onde optique. Par ailleurs, la tache lumineuse sur l'échantillon, de même que la surface détectrice ne sont jamais ponctuelles, ce qui entraîne inévitablement un effet de moyenne spatiale plus ou moins prononcé. Ces réalités expérimentales peuvent être exprimées mathématiquement en prenant les valeurs moyennes des composantes du vecteur de Stokes. Ainsi, l'intensité dépend non seulement les termes d'amplitude et phase, mais également de la moyenne temporelle ou spatiale. Le vecteur  $\vec{S}$  devient

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \\ \langle E_{0x}^2 \rangle - \langle E_{0y}^2 \rangle \\ 2\langle E_{0x} E_{0y} \cos(\Phi) \rangle \\ 2\langle E_{0x} E_{0y} \sin(\Phi) \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle I_x + I_y \rangle \\ \langle I_x - I_y \rangle \\ \langle I_{45} - I_{-45} \rangle \\ \langle I_{CD} - I_{CG} \rangle \end{bmatrix} \quad 1-27$$

Par rapport au cas « idéal » (équation 1-23), les paramètres de Stokes sont calculés à partir des intensités mesurées statistiquement, c.-à-d. en moyenne. Cet aspect statistique conduit au remplacement du signe d'égalité par le signe d'inégalité dans l'équation 1-24.

$$\langle I_x + I_y \rangle^2 \geq \langle I_x - I_y \rangle^2 + \langle I_{45} - I_{-45} \rangle^2 + \langle I_{CD} - I_{CG} \rangle^2 \quad 1-28$$

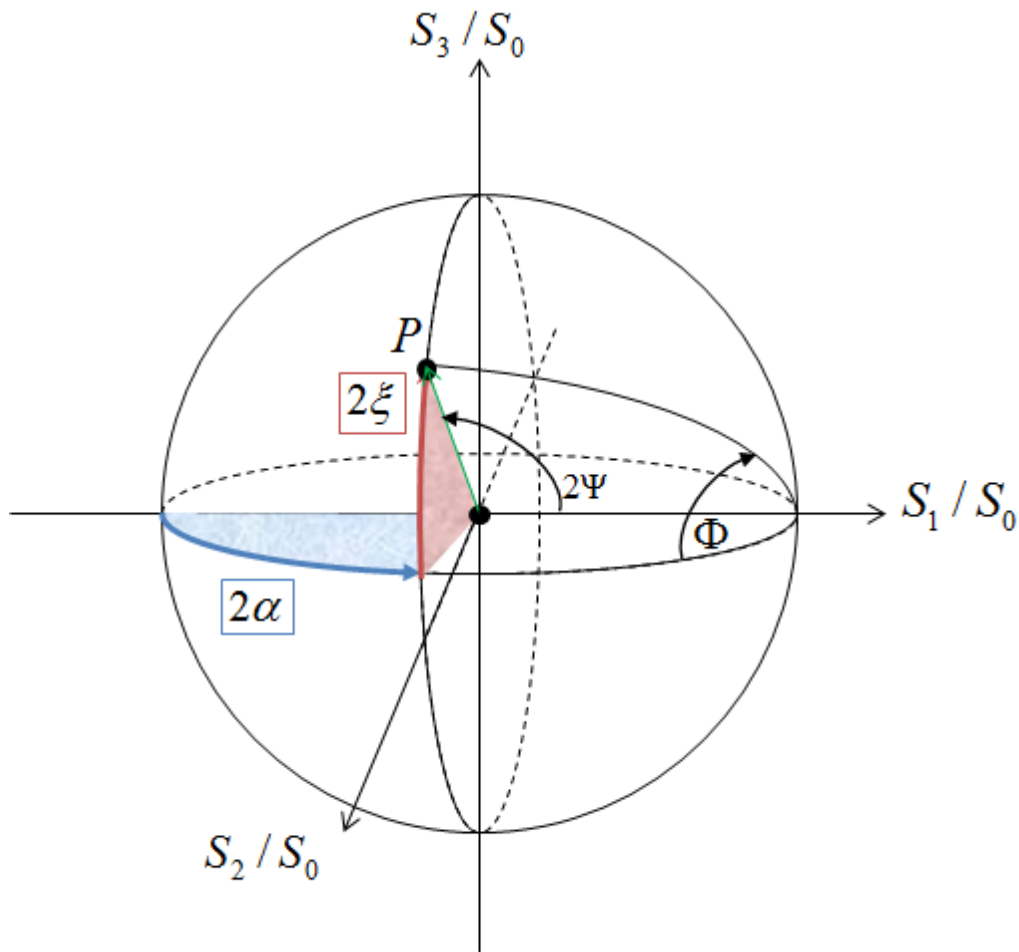
L'inégalité reflète donc le caractère d'une lumière partiellement polarisée.

#### 4. La sphère de Poincaré

Pour représenter géométriquement un état de polarisation, la sphère de Poincaré est une des méthodes les plus simples. Un point  $P$  sur la sphère (cf. figure 1-7), caractérisé par ses coordonnées sphériques  $\{1, 2\xi, 2\alpha\}$  correspond à un état de polarisation. En effet,

- tout point  $P$  sur le plan équatorial correspond à un état de polarisation rectiligne car la valeur de l'ellipticité  $\xi$  sur ce plan est nulle.
- tout point  $P$  sur les extrémités des pôles Nord ou Sud de la sphère correspond à un état polarisation circulaire gauche ou droite, marqué par  $2\xi = \pi/2[\pi]$  et  $2\alpha = 0[\pi]$
- tout point  $P$  sur la sphère, ne se trouvant pas dans un des deux cas ci-dessus, représente un état de polarisation elliptique gauche (hémisphère nord) ou droite (hémisphère sud).

La notion de lumière partiellement polarisée nous amène à définir un paramètre supplémentaire, le degré de polarisation, noté  $DOP$  (*Degree of polarization* en anglais).



**Figure 1-7 : Sphère de Poincaré**

## 5. Degré de polarisation

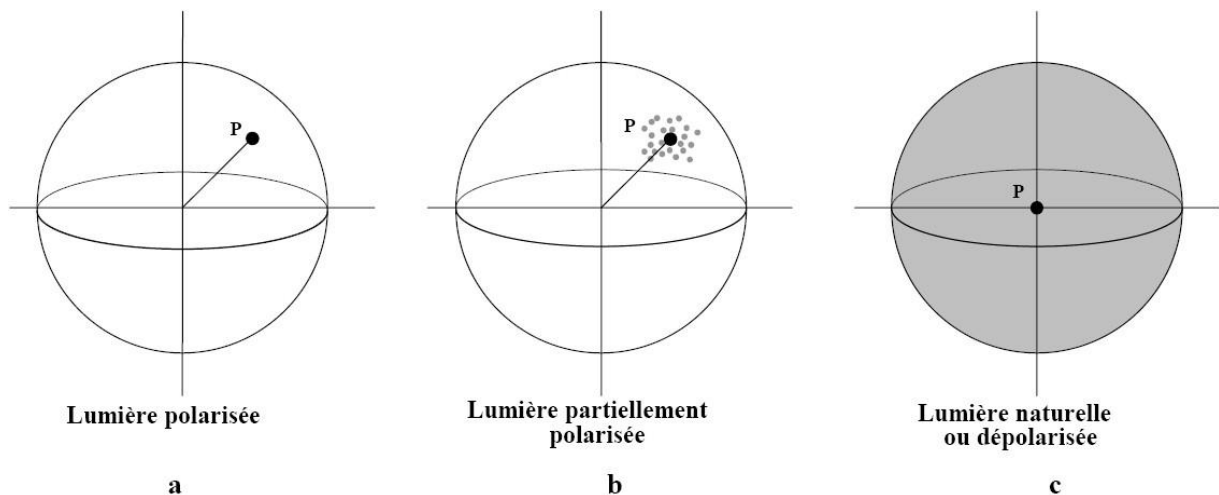
Pour une onde partiellement polarisée, le degré de polarisation (noté *DOP*) est défini à partir des paramètres de Stokes de la façon suivante

$$DOP = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad 1-29$$

C'est une grandeur réelle qui varie entre zéro et l'unité. Une valeur zéro pour le *DOP* indique une dépolarisation complète de la lumière (lumière naturelle). La valeur unité repère la lumière totalement polarisée. Entre ses deux valeurs extrêmes, nous retrouvons les ondes partiellement polarisées. La figure 1-8 résume le comportement de l'état de polarisation de l'onde. En effet, cette figure illustre, du point de vue statistique, les différents types de la lumière. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, chaque point sur la sphère représente un état de polarisation ; la lumière totalement polarisée est donc représentée

statistiquement par une distribution parfaitement concentrée de points, c'est-à-dire tous les états se confondent en un seul point  $P$ . En revanche, la lumière partiellement polarisée se caractérise par une distribution de points plus ou moins dispersés autour du point  $P$  représentant l'état le plus probable. Plus les points sont concentrés, plus la lumière est polarisée. A l'inverse, plus ils se répartissent de façon aléatoire sur la sphère, plus la dépolarisation de la lumière est présente : leur moyenne n'est plus sur la sphère, mais à l'intérieur de celle-ci.

Le formalisme de Stokes, très efficace pour la caractérisation vectorielle d'une onde plane polarisée et monochromatique, nous sera d'une grande utilité dans le chapitre IV traitant du développement du spectromètre Raman polarimétrique. Il nous permettra également d'estimer l'influence de l'effet de dépolarisation sur la mesure des contraintes dans les structures semi-conductrices. Cependant, comme nous le verrons plus tard, la spectroscopie Raman peut s'avérer un outil de caractérisation inadapté dans certaines circonstances (pour la mesure de contraintes résiduelles, notamment) ; dans ce dernier cas, nous ferons recours à la technique de la photoluminescence polarisée.



**Figure 1-8** : Représentation statistique des différents types de lumière sur la sphère de Poincaré [12]

## G. La photoluminescence

La photoluminescence (PL), que nous avons brièvement mentionnée, est un processus dans lequel le milieu absorbe des photons pour en réémettre d'autres à de fréquences différentes. C'est un processus d'émission spontanée de la lumière ; dans la pratique, celle-ci

peut être collectée spectralement, spatialement ou temporellement. Tout comme la spectroscopie Raman, la PL est une technique non destructrice. Elle permet d'accéder essentiellement aux informations liées aux niveaux d'énergie les plus bas du matériau, d'où son intérêt pour l'étude des semi-conducteurs. En effet, dans ces types de matériaux, la transition radiative la plus probable est entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction distants d'une différence d'énergie appelée énergie de la bande interdite. L'intensité du signal PL est donnée par [13]

$$I(h\nu) \propto [1 - R(h\nu)] I_0(h\nu) \frac{1 - \exp(-\alpha(h\nu)d)}{\alpha(h\nu)d} \quad 1-30$$

avec  $R(h\nu)$ ,  $\alpha(h\nu)$  et  $I_0(h\nu)$  étant respectivement le coefficient de réflexion, le coefficient d'absorption et le signal de luminescence, émis uniformément à l'intérieur du matériau (d'une épaisseur  $d$ ) à la fréquence  $\square$ . Cette relation n'est valable que lorsque la recombinaison des porteurs (électrons et trous) se fait de façon uniforme à l'intérieur de l'objet ; elle devient plus complexe dans le cas d'une recombinaison non-uniforme. Pour plus d'informations, le lecteur pourra consulter avec profit les articles [13, 14]. En particulier, la réf. [14] présente de façon pratique les paramètres expérimentaux (internes ou externes au matériau) qui influent sur le signal de photoluminescence détectée. Nous ferons usage de cette technique pour l'étude des contraintes dans les cavités de diodes laser en GaAs. La raison pour laquelle nous avons opté pour cette technique pour la caractérisation du GaAs est due au fait que la luminescence dans le GaAs est très importante par rapport à celle du Si (voir Annexe A).

## H. Autres techniques de mesures de contraintes.

Outre la spectroscopie Raman et la photoluminescence, il existe d'autres techniques qui permettent également d'accéder aux contraintes. Ici, nous nous limiterons à leur brève description. Néanmoins, il est important de noter tout de suite qu'il n'existe pas aujourd'hui de technique optique permettant de déterminer complètement des contraintes anisotropes, autrement dit, de déterminer tous les six éléments du tenseur des contraintes (cf. figure 1-5). Parmi les approches les plus couramment utilisées sont :

La **méthode de la courbure** : elle permet de mesurer optiquement la contrainte résiduelle d'un ensemble film/substrat. La contrainte (scalaire) fournie par celle-ci n'est

qu'une valeur moyenne sur plusieurs millimètres de la zone sondée, sous l'hypothèse supplémentaire de répartition homogène dans le matériau [17].

La **diffraction** : elle utilise la diffraction des rayons X pour évaluer les contraintes dans les structures cristallines, via la mesure des distances inter-réticulaires (distances séparant les plans atomiques). Comparée à la précédente, cette méthode permet une description bien plus précise de l'état mécanique du réseau cristallin, y compris la présence d'anisotropie. Une résolution spatiale micrométrique peut être obtenue en utilisant une source brillante focalisée (rayonnement synchrotron) [18]. Cependant, son inconvénient majeur réside dans le fait que c'est une technique « semi-destructrice » dans la mesure où elle nécessite parfois un traitement préalable (découpe et polissage) de l'échantillon.

Les **microscopies électroniques en transmission et réflexion** : elles permettent d'obtenir une résolution spatiale inférieure à 10 nm, ainsi que la mesure d'une ou plusieurs composantes du tenseur des déformations. La sensibilité à la mesure des déformations dépend de la méthode utilisée ; elle varie de  $10^{-4}$  pour la technique appelée CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction* en anglais) ou pour l'holographie en champ sombre à  $10^{-3}$  pour la NBD (*Nano Beam Diffraction*). Ces méthodes nécessitent également un traitement spécifique des échantillons (typiquement, par faisceaux d'ions focalisés) qui peut modifier l'état des contraintes à analyser [19].

Suite à cette brève description de différentes techniques, nous constatons que le problème de la mesure complète du tenseur des contraintes dans une microstructure semi-conductrice reste encore non entièrement résolu par les méthodes conventionnelles. En revanche, la combinaison de la spectroscopie Raman avec une gestion des états de polarisation des rayonnements incident et diffusé résultant dans les approches dites de Raman polarisé ou Raman polarimétrique, quand applicable, est capable de déterminer toutes les composantes du tenseur des contraintes planes, comme nous le verrons. La méthodologie d'extension de la spectroscopie Raman polarisé vers le Raman polarimétrique fera l'objet du chapitre IV.

## **I. Conclusion 1.**

Ce chapitre résume les concepts de base et les formalismes associés aux différentes techniques implémentées dans notre dispositif expérimental. Après une description phénoménologique de la diffusion Raman, nous avons orienté notre présentation sur les relations fondamentales qui régissent les nouveaux « accessoires » expérimentaux rajoutés à l'instrument : la polarimétrie et, dans une moindre mesure, la photoluminescence. Après avoir établi le lien entre les contraintes et les déformations subies par le milieu caractérisé, nous avons montré que, par comparaison avec la spectroscopie Raman polarisée « classique », la polarimétrie, combinée à cette dernière, rajoute potentiellement un degré de liberté supplémentaire pour une exploitation plus complète des spectres Raman via la mesure des vecteurs de Stokes. Quant à la photoluminescence par rapport à la spectroscopie Raman, elle apparaît comme un outil complémentaire pour la caractérisation des contraintes dans les semi-conducteurs, comme nous le verrons par la suite. L'ensemble des formalismes présentés ici nous sera d'une grande utilité dans la description des expériences applicatives dans les chapitres III et IV.

## Bibliographie

- [1] **Bernard Valeur**, *Lumière et luminescence*, collection bibliothèque scientifique, éditeur, Belin
- [2] **C.V. Raman, K. S. Krishnan**, *Nature*, Vol **121**, 3048 (1928)
- [3] **B. Dietrich and K. F. Dombrowski**, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 893–897 (1999)
- [4] **E. A. Ash, G. Nicholls**, *Nature*, Vol **237**, 510 (1972)
- [5] **M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan**, *Chemical Physics Letters*, **26**, Issue 2, 1974, 163-166
- [6] **V. Deckert**, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1336–1337 (2009)
- [7] **Zhilin Yang, Javier Aizpurua and Hongxing Xu**, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1343–1348 (2009)
- [8] **A. Merlen, J. C. Valmalette, P. G. Gucciardi, M. Lamy de la Chapelle, A. Frigout and R. Ossikovski**, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1361–1370(2009)
- [9] **D. Kovalev, G. Polisski, M. Ben-Chorin, J. Diener, and F. Koch**, *J. Appl. Phys.* **80**, 5978 (1996)
- [10] **D. E. Aspnes and A. A. Studna**, *Rev B* **27**, 985-1009(1983).
- [11] **S. Huard**. *Polarisation de la lumière*. Masson, Paris, 1994.
- [12] **Michael Richert**, *Apport de la polarimétrie en imagerie active. thèse de doctorat, université de Toulouse*, 2009.
- [13] **Lorenzo Pavesi and Mario Guzzi**, *J. Appl. Phys.* **75**, 4779 (1994)
- [14] **Q. Dai, M. F. Schubert, M. H. Kim, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas**, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111109 (2009)
- [15] **J. B. Renucci, R. N. Tyte, and M. Cardona**, *Phys Rev B* **10**, 3885(1975).



[16] **R. Loudon**, *Journal de Physique* **26**, 677(1965), **Loudon R**, 1964 *Adv. Phys.* **13** 423

[17] **G.G. Stoney**, *Proc. Soc. London*, A82, 1909, 172.

[18] **K.F. Badawi, P. Villain, Ph. Goudeau and P.O. Renault**, *Appl. Phys. Lett.*, 80(25),  
2002, 4705.

[19] **D. Cooper, C. Ailliot, R. Truche, J. M. Hartmann, J. P. Barnes, and F. Bertin**, in *Off-axis electron holography and the FIB, a systematic study of the artifacts observed in semiconductor specimens*, Aix-la-Chapelle, 2008.



## **Chapitre II : Instrumentation**

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>A. Le spectromètre micro-Raman.....</b>                           | <b>49</b> |
| 1. Sources d'excitation .....  | 50        |
| 2. La focalisation.....  | 50        |
| 3. Le cœur et la détection.....                                      | 51        |
| 4. Mesures expérimentales de la résolution spectrale.....            | 52        |
| <b>B. Le spectromètre nano-Raman.....</b>                            | <b>54</b> |
| <b>C. Le spectromètre micro- (ou nano-)Raman polarimétrique.....</b> | <b>56</b> |
| <b>D. Ajout de l'« option » photoluminescence.....</b>               | <b>57</b> |
| 1. Adaptations mécaniques.....                                       | 57        |
| 2. Adaptations électronique et informatique.....                     | 58        |
| 3. Réponses spectrales des détecteurs.....                           | 61        |
| 4. Contrôle de la polarisation.....                                  | 63        |
| 5. Cartographie en photoluminescence .....                           | 65        |
| <b>E. Conclusion 2.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>  | <b>68</b> |

La caractérisation des micro- et nanostructures, en particulier celles à base de semi-conducteurs, nécessite des approches avancées et des appareils performants capables de sonder la matière à l'échelle nanométrique. Dans ce contexte, la spectrométrie micro-Raman et son « dérivé » le nano-Raman font actuellement partie de la gamme instrumentale couvrant un très grand intervalle spatial en termes de résolution. Notons que, le but de ce travail de thèse étant de mesurer les contraintes mécaniques (introduites intentionnellement ou bien, résiduelles) dans les micro- et nanostructures semiconductrices, nous nous sommes également intéressés à d'autres techniques de caractérisation et les avons comparées aux nôtres. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons premièrement sur la description de l'instrumentation existante, c'est-à-dire le micro- et nano-Raman. Ensuite, nous nous arrêterons d'avantage sur les développements instrumentaux récents que nous avons réalisés. Le premier développement concerne le spectromètre Raman polarimétrique qui est une extension du spectromètre Raman classique. En effet, le Raman polarimétrique désigne le couplage d'un spectromètre Raman classique avec un polarimètre, dans le but de gérer complètement les états de polarisation de la lumière entrant et sortant du système, ainsi que de déterminer la matrice de Mueller-Raman de l'échantillon à caractériser via le calcul des vecteurs de Stokes. Le deuxième développement concerne l'ajout d'une option de photoluminescence, ainsi que d'une table XY piézoélectrique pour la réalisation de cartographies Raman et de photoluminescence. Cette « option » nous permettra de cartographier les contraintes mécaniques dans les structures cristallines luminescentes.

## **A. Le spectromètre micro-Raman.**

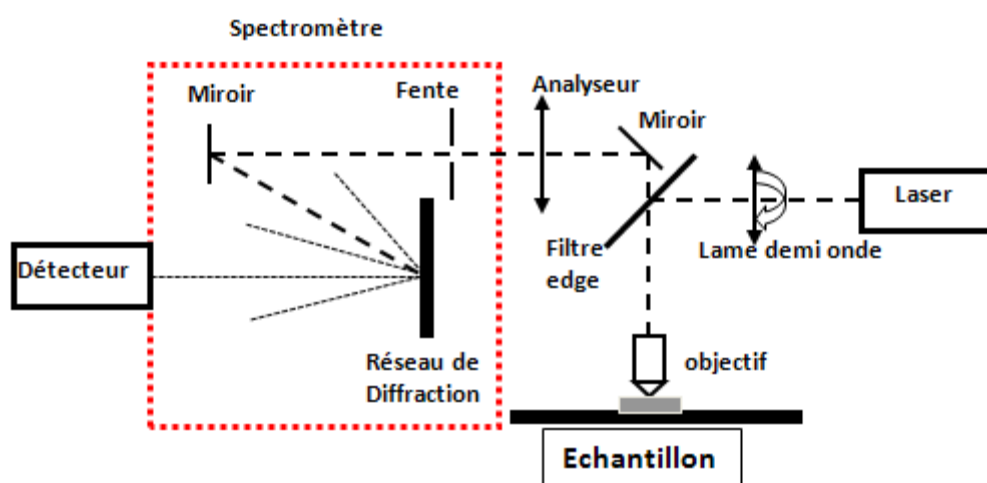
Il est constitué de divers éléments optiques qui permettent d'exciter et d'acquérir le signal Raman diffusé par l'objet. Le signal acquis est, en général, représenté par un spectre Raman comme nous l'avons déjà discuté (cf. figure 1-3 du chapitre précédent). La composition d'un spectromètre Raman peut être subdivisée en trois parties comportant chacune plusieurs éléments optiques, (cf. figure 2-1).

## 1. Sources d'excitation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'effet Raman nécessite l'utilisation d'une source monochromatique avec une polarisation contrôlée (ou, au moins, connue). De ce fait, l'avènement des sources lasers dans les années 1960 a contribué fortement au développement de cette technique. Dans nos instruments, nous possédons actuellement

- un laser HeNe de *Melles Griot* émettant à 633 nm,
- un laser Ar, de *Melles Griot* également, refroidi par air, émettant à 514, 488 et 458 nm,
- un laser Nd :YAG de *Quantel*, émettant à 532 nm.

A part l'intensité émise, nous pouvons également modifier l'état de polarisation du faisceau en sortie de ces lasers grâce à une lame demi-onde (insérée dans le « tiroir » du spectromètre ou placée à la sortie du laser).

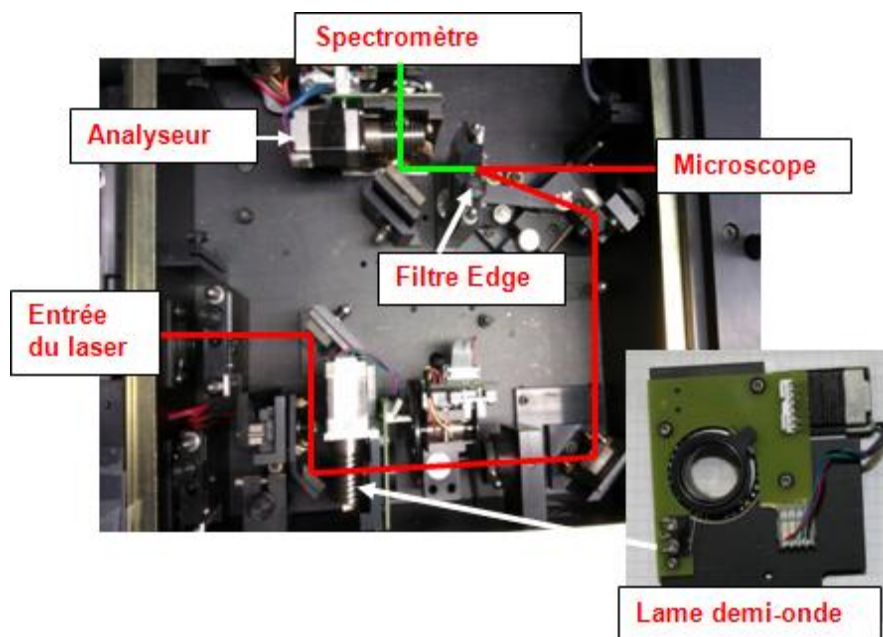


**Figure 2-1** : Schéma de principe d'un spectromètre micro-Raman

## 2. La focalisation.

Afin de collecter le signal Raman émis par l'objet à caractériser, ainsi que de bénéficier d'une résolution spatiale accrue, il est nécessaire d'utiliser un microscope optique. Ce dernier, doté de différents objectifs en fonction de leur agrandissement (10×, 50×,

100×...), permet de concentrer le faisceau laser sur des surfaces de l'ordre du micromètre carré. Côté détection, un filtre de type *Edge* (passe haut) ou *Notch* (coupe bande) est utilisé. Il permet de couper le signal du faisceau laser réfléchi tout en laissant passer le signal de diffusion Raman. L'analyse de l'état de polarisation du signal rétrodiffusé peut se faire grâce à l'insertion, après le filtre *Edge*, d'un polariseur jouant le rôle d'analyseur. Les lames de retard, les polariseurs et les filtres sont placés dans le « tiroir » du spectromètre (cf. figure 2-2).



**Figure 2-2** : Le « tiroir » d'un spectromètre micro-Raman ; chemins optiques parcourus par les lumières incidente (en rouge) et diffusée (en vert).

### 3. Le cœur et la détection.

Nous appelons « cœur et détection » la partie qui permet de recueillir la signature spectrale de signal Raman. Dans notre appareil, elle est constituée d'un réseau de diffraction et d'une fente, suivi d'un détecteur pour l'acquisition de spectres (figure 2-1). Les deux premiers éléments assurent l'analyse en longueur d'onde (ou fréquence) du rayonnement diffusé. C'est également en partie cet ensemble qui détermine le pouvoir séparateur (la résolution spectrale) du spectromètre via la fonction instrumentale de l'appareil. Le système Raman présenté sur la figure 2-2 est la partie « tiroir » du modèle *LabRam HR800* de Horiba

Scientific, endroit où l'on peut insérer également les éléments de polarisation (lames d'onde et polariseurs).

Les réseaux de diffraction principalement utilisés contiennent 1800 traits/mm et 600 traits/mm. Leur résolution spectrale est donnée par la loi de Bragg [1],

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = kN = knL \quad 2-1$$

$N, L, k, \lambda$  et  $\Delta\lambda$  représentent respectivement le nombre de traits par millimètre de la largeur du réseau illuminée, l'ordre de diffraction (égal à l'unité dans notre cas), la longueur d'onde de la lumière diffractée et la largeur spectrale. Cette relation montre que la résolution est meilleure ( $R$  est plus grand) lorsque le réseau est plus dispersif, donc contenant un nombre plus élevé de traits par mm. Ainsi, c'est le réseau de 1800 traits/mm que nous avons utilisé dans la plupart de nos expériences. Il faut cependant noter qu'une résolution supérieure va de pair avec une fenêtre spectrale réduite et une diminution de l'intensité signal Raman détecté.

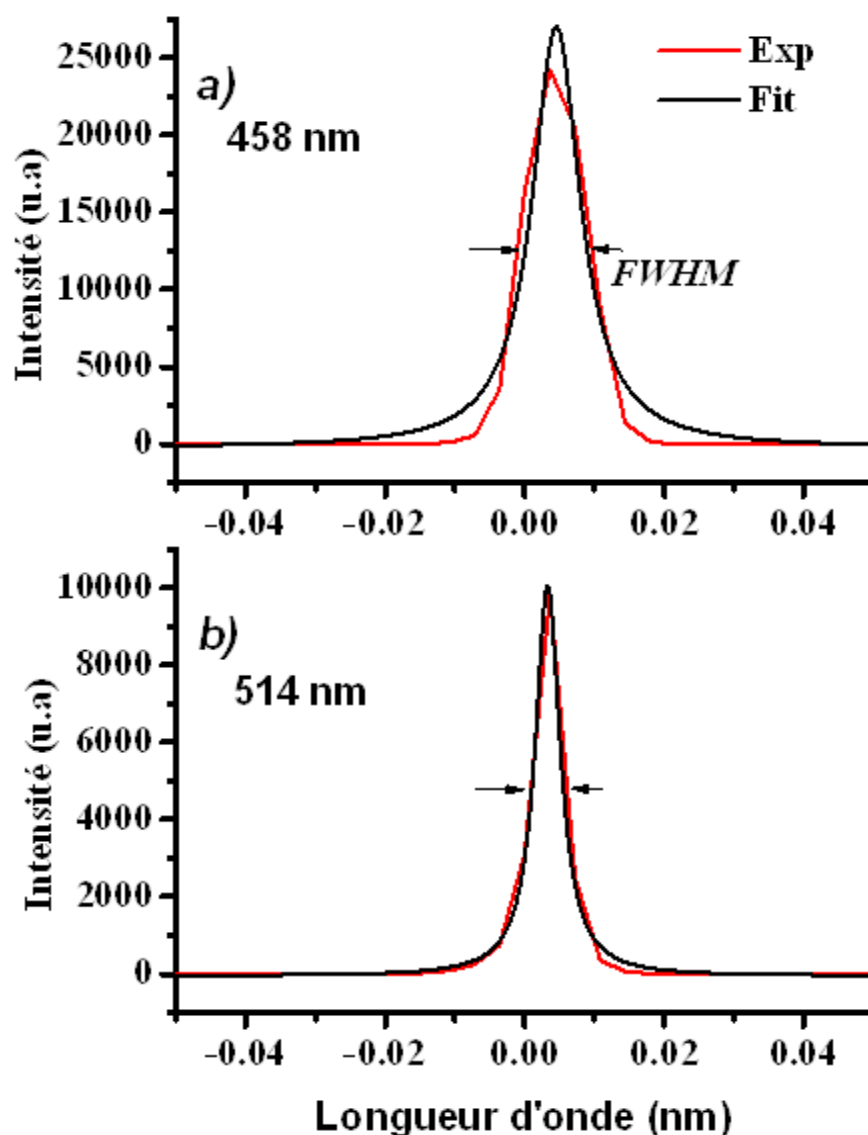
Le détecteur que nous avons utilisé est une barrette CCD (*Charge Coupled Device* en anglais), de marque *Synapse, HORIBA Scientific*. Elle contient 512 par 512 pixels, chaque pixel mesurant en longueur et en largeur  $16 \times 16 \mu\text{m}$ , et couvre la gamme spectrale 300 – 1000 nm.

#### 4. Mesures expérimentales de la résolution spectrale.

Comme nous l'avons souligné au chapitre I, la résolution spectrale du système est liée à la fonction instrumentale de l'appareil. Cette fonction peut être déterminée expérimentalement par la mesure d'une raie monochromatique (raie laser ou plasma). La méthode implique un excellent alignement de l'appareil et dépend de la longueur d'onde utilisée. Nous nous sommes intéressés aux résolutions spectrales à 458 nm, 488 nm, 514 nm et 633 nm, les lignes laser utilisées, avec un réseau de 1800 traits/mm. La figure 2-3 présente les spectres contenant une raie monochromatique à 458 et 514 nm. Leur ajustement a été obtenu à l'aide d'une fonction gaussienne assimilée à la fonction instrumentale de l'instrument. La résolution spectrale est ainsi directement donnée par l'élargissement de la raie.



Cette méthode, très simple d'usage, permet également de mettre en évidence les défauts d'alignement éventuels. Ainsi, nous pouvons voir sur la figure que l'ajustement est meilleur à 514 nm comparé à celui à 458 nm. Ce constat a un impact majeur sur la résolution spectrale car, pour les mêmes longueurs d'onde, nous obtenons respectivement les valeurs de  $0,38 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,23 \text{ cm}^{-1}$ . Au regard de la liste des valeurs de résolution spatiale expérimentalement déterminées (cf. tableau 2-1), il apparaît que celle-ci s'améliore globalement avec l'augmentation de la longueur d'onde.



**Figure 2-3 :** Spectres (en rouge) des lignes laser à 458 nm, a) et 514 nm, b) et leurs ajustements avec une fonction gaussienne (en noir).

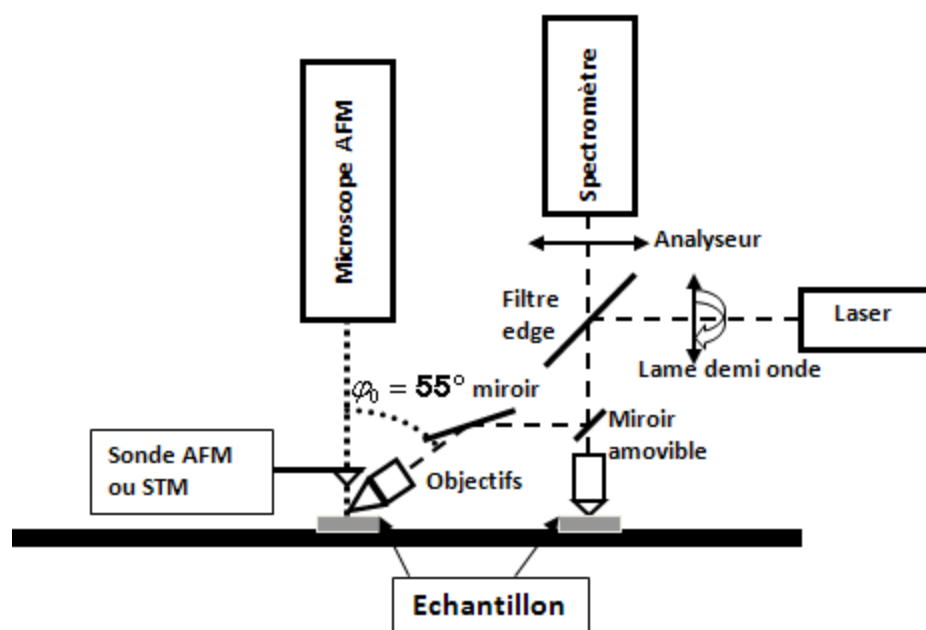
Ce résultat est en adéquation avec l'équation 2-1. Le côté subjectif et donc, subtil, de la méthode réside dans la qualité de l'alignement optique, ce dernier influant grandement sur la confocalité du système. Notons enfin que la plupart de nos expériences ont été réalisées avec les lignes de 514 nm et 633 nm, longueurs d'onde pour lesquelles nous avons les meilleures résolutions.

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| Longueur d'onde (nm)                      | 458  | 488  | 514  | 633  |
| Résolution spectrale ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 0,38 | 0,33 | 0,23 | 0,18 |

**Tableau 2-1 :** Résolution spectrale du spectromètre Raman pour différentes longueurs d'onde implémentées dans notre appareil.

## B. Le spectromètre nano-Raman.

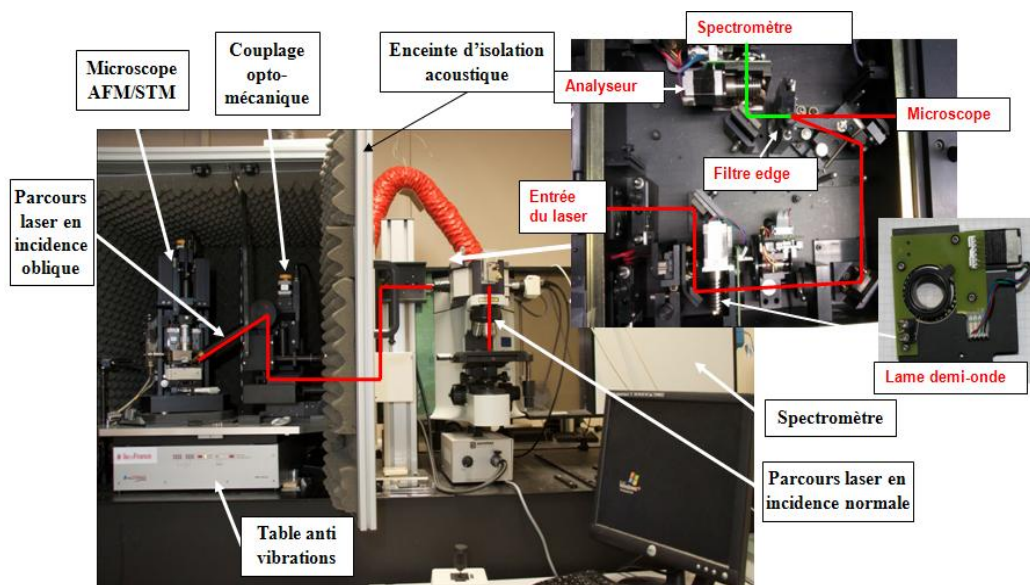
Constitué d'un spectromètre micro-Raman et d'un microscope à champ proche optique, ce dernier pouvant fonctionner en mode AFM ou STM, le nano-Raman « naît » lorsqu'on couple optiquement et mécaniquement ces deux instruments. Il est important de souligner que les deux appareils peuvent également fonctionner de façon indépendante.



**Figure 2-4 :** Schéma d'un spectromètre nano-Raman

La figure 2-4 montre de façon schématisée l'instrument nano-Raman. Les échantillons à caractériser sont placés, non pas sur la table manuelle XY du microscope optique du spectromètre Raman, mais sur la table piézoélectrique du microscope AFM / STM (figure 2-5). Ce dernier est installé sur une table anti-vibrations de marque *Halcyonics*. Le couplage opto-mécanique motorisé permet de focaliser le faisceau laser provenant du spectromètre sur l'échantillon.

Le faisceau laser est ainsi incliné d'un angle de  $55^\circ$  par rapport à la normale à la surface de l'échantillon suite au couplage opto-mécanique reliant les deux appareils (configuration de rétrodiffusion oblique). Grâce à une sonde à pointe nanométrique approchée de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon, il est possible de réaliser des cartographies en mode AFM, STM ou bien, en TERS.



**Figure 2-5 :** Spectromètres micro-Raman et nano-Raman, chemins optiques parcourus par la lumière incidente (en rouge) et diffusée (en vert).

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, la microscopie à sonde locale a pris de l'ampleur dans les années 80 et s'est grandement diversifiée suivant le type d'application visée. Nous n'entrerons pas dans les détails ici, car nous avons employé, pour les mesures des contraintes décrites dans le chapitre suivant, non pas la technique du nano-Raman à strictement parler, mais essentiellement sa configuration spécifique en rétrodiffusion (ou incidence) oblique.

## C. Le spectromètre micro- (ou nano-)Raman polarimétrique.

Comme nous l'avons énoncé dans le chapitre I, cette technique est une extension de la spectroscopie Raman polarisée. Elle permet de tirer profit des états de polarisation généralement elliptiques (et non seulement rectilignes) de la lumière incidente et diffusée. Formellement, chaque état de polarisation est décrit par son vecteur de Stokes. L'intensité Raman, dépendant non seulement des états de polarisation, mais également de la matrice de Mueller-Raman de l'échantillon, s'écrit alors

$$I \propto \vec{S}_{diff}^T \left[ \sum_j M_j \right] \vec{S}_{inc} \quad 2-2$$

$\vec{S}_{diff}$  et  $\vec{S}_{inc}$  sont les vecteurs de Stokes entrant et sortant de l'instrument, générées respectivement par l'ensemble polariseur suivi d'une lame quart d'onde (PSG, *polarization state generator*) et l'ensemble lame quart d'onde suivi d'un analyseur (PSA, *polarization state analyzer*). La matrice  $M_j$  est la matrice Mueller-Raman du phonon  $j$  qui peut être calculée directement à partir du tenseur Raman de ce même mode de vibration.

Instrumentalement, en remplaçant dans la figure 2-2, la lame demi-onde par l'ensemble PSG et l'analyseur par l'ensemble PSA, nous constituons un polarimètre de Mueller au sein du spectromètre Raman. Cependant, la matrice  $M_j^{sys}$  effectivement mesurée différera de la matrice Mueller-Raman de l'échantillon, car elle dépendra des matrices d'excitation et de détection de l'instrument qu'il faut déterminer au préalable. Ainsi,

$$M_j^{sys} = A M_j W \quad 2-3$$

$M_j$ ,  $A$  et  $W$  sont respectivement les matrices de Mueller-Raman du phonon  $j$ , de détection et d'émission. L'équation 2-3 indique que la détermination de la matrice  $M_j$  implique la calibration du système qui consiste à connaître les matrices  $A$  et  $W$ . Une méthode originale est proposée dans le chapitre IV pour la détermination de ces deux matrices « instrumentales ».

Nous avons également ajouté au spectromètre Raman une « option » supplémentaire permettant de faire de la photoluminescence, conventionnelle ou polarisée.

## **D. Ajout de l'« option » photoluminescence.**

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la technique de la photoluminescence (PL) polarisée s'avère indispensable pour la caractérisation de certaines structures semi-conductrices à base d'arséniure de galium. En effet, elle permet de déterminer des contraintes de très faible grandeur (ou, plus exactement, leur « anisotropie », c'est-à-dire. la différence des composantes orthogonales de la contrainte), autrement inaccessibles par spectroscopie Raman. Dans cette logique, nous avons décidé d'implémenter cette technique, ainsi que de la comparer la technique existante (la spectroscopie Raman).

Pour ce faire, et en tenant compte de la configuration de l'instrument, nous avons ajouté un détecteur supplémentaire, une photodiode APD (*Avalanche Photodiode* en anglais) en silicium dont la gamme de détection se situe entre 400 et 1000 nm. Pour plus d'informations techniques sur les caractéristiques de la photodiode, le lecteur pourra consulter la référence [2]. Nous avons également remplacé la table XY manuelle par une table piézo-électrique de course  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  pour la réalisation des cartographies de luminescence dans des délais raisonnables tirant profit de temps d'acquisition de l'ordre de  $20\text{ }\mu\text{s}$  / point. Ces rajouts d'éléments ont nécessité plusieurs adaptations de nature diverse (mécanique, électronique et informatique) afin de les rendre compatibles avec l'ensemble de l'appareil sans interférer avec ses fonctionnalités actuelles.

### *1. Adaptations mécaniques*

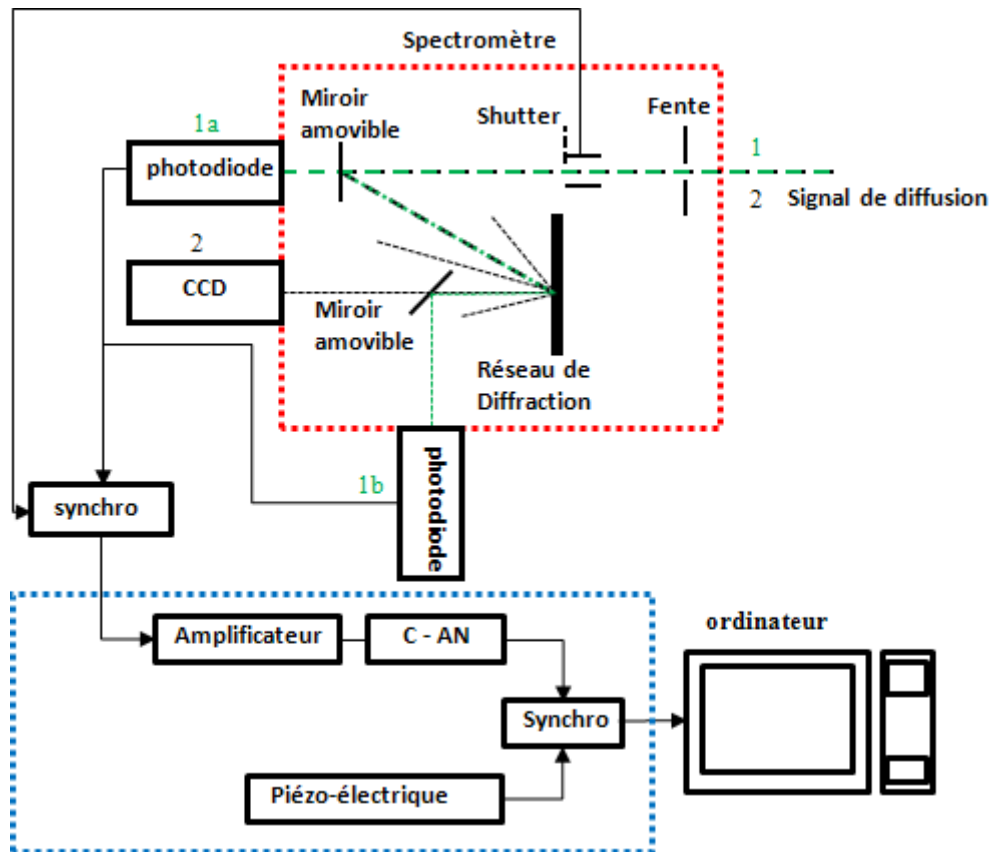
Afin d'éviter tout « conflit » avec la configuration spectroscopique existante, le détecteur APD peut être placé soit directement après la fente du spectromètre, soit après le réseau de diffraction. La première position permet de collecter le maximum de signal de luminescence, en intégrant sur toute la gamme spectrale disponible. Le renvoi du signal vers le détecteur se fait grâce à un miroir motorisé placé derrière la fente. Dans la deuxième position (après le réseau), on détecte le signal en fonction de la longueur d'onde ; ainsi, la rotation du réseau permet d'acquérir le spectre de luminescence de l'échantillon. Le renvoi du signal se fait à l'aide d'un second miroir amovible, placé entre le réseau et le détecteur CCD (non utilisé en l'occurrence).

Quant à l'installation de la table piézo-électrique, elle a été positionnée sur une plaque métallique intermédiaire usinée spécialement pour être fixée à son tour sur une table XY motorisée pas à pas. Cette dernière possède une course très grande (5 cm  $\times$  5 cm env.) comparée à celle de la table piézo-électrique (100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$ ), mais n'est pas compatible avec l'imagerie rapide à cause des faibles vitesses de déplacement des moteurs pas à pas ; cependant, elle permet l'imagerie à plus grande échelle (plusieurs mm).

## 2. Adaptations électronique et informatique.

Après la mise en place des différents éléments, ceux-ci ont été interfacés et contrôlés via l'ordinateur par le logiciel *LabSpec* développé par Horiba Scientifc pour l'acquisition de données avec l'instrument. Nous ne détaillerons pas ici le fonctionnement de *LabSpec*, mais mentionnerons à titre d'exemple très simple que, pour effectuer l'acquisition d'un spectre Raman, il faut ouvrir et refermer le *shutter* (l'obturateur) pour une durée prédéfinie (le temps d'intégration) pour laisser passer le signal vers la détection pendant cette période. Ceci montre la nécessité de synchronisation de la détection avec le *shutter*. Il en va de même avec les autres éléments mécaniques (tables XY piézo-électrique et pas à pas) ce qui a demandé la rédaction et la validation de codes spécifiques d'interfaçage et de contrôle. La figure 2-6 résume schématiquement le dispositif expérimental implémenté. La partie en bleu correspond aux différents éléments ajoutés permettant la gestion de la table piézo-électrique, de même que l'acquisition du signal à chaque position XY de celle-ci.

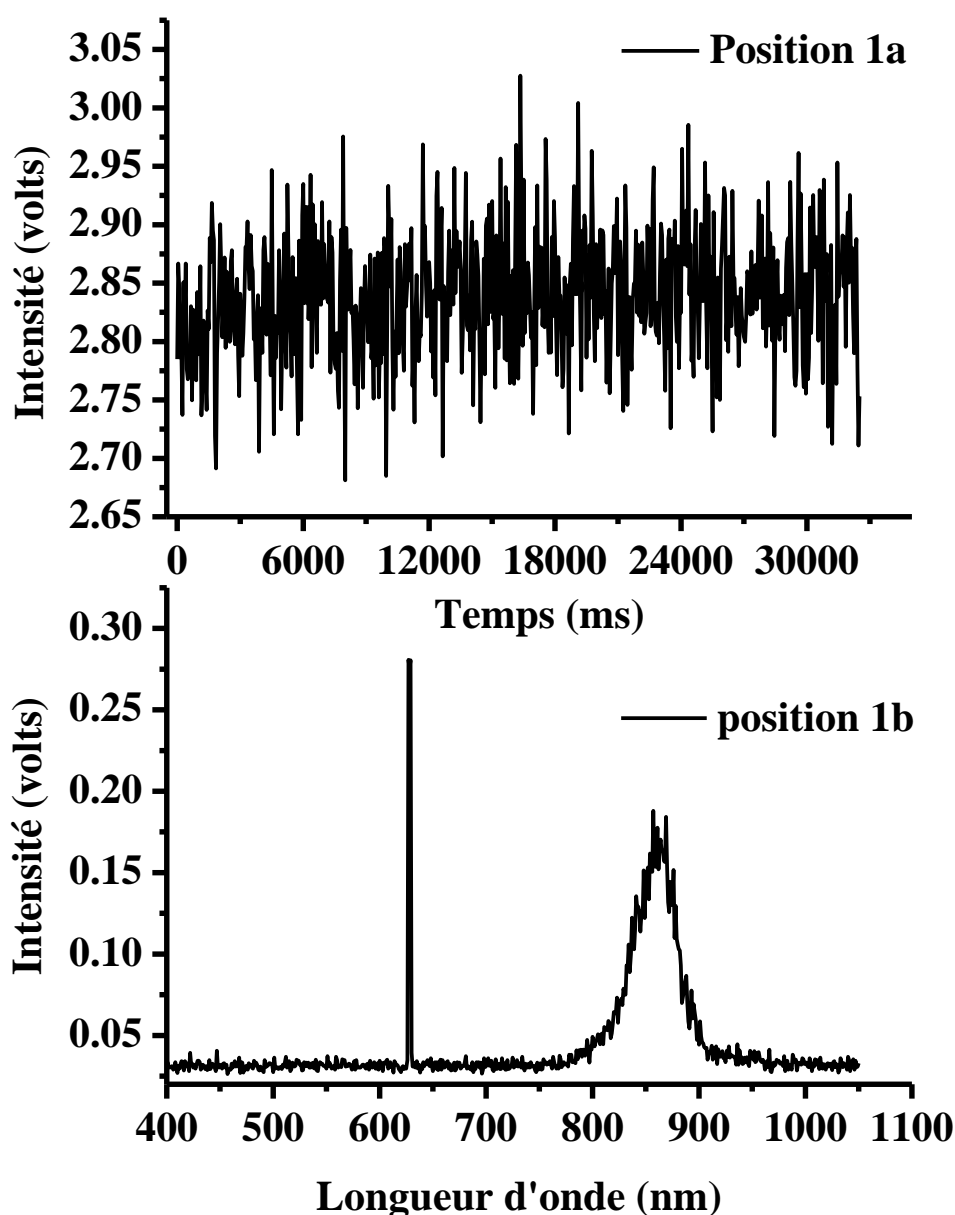
Le signal arrivant sur la photodiode (placée avant ou après le réseau de diffraction) traverse d'abord un amplificateur à gain variable et est envoyé ensuite vers l'affichage sous *LabSpec* (représenté par l'ordinateur sur la figure) en passant par un convertisseur analogique numérique (CNA). Ceci constitue le circuit électronique de détection. Nous avons également installé deux modules de synchronisation. Le premier lie la photodiode et le *shutter* et permet d'ouvrir et de fermer ce dernier au cours d'une acquisition avec un temps d'intégration prédéfini par l'utilisateur. Quant au deuxième module, il synchronise le signal de détection avec celui provenant de la table piézo-électrique et, de cette façon, permet d'associer l'intensité de luminescence acquise avec la position donnée de la table.



**Figure 2-6 :** Dispositif expérimental mis en place pour la détection du signal de luminescence avant (photodiode en position *1a*) ou après le réseau de diffraction (photodiode en position *1b*) ; CAN : convertisseur analogique numérique.

La figure 2-7 montre les signaux de photoluminescence détectés lorsque la photodiode est placée avant (figure 2-7a) et après (figure 2-7b) le réseau de diffraction, pour un échantillon de GaAs dopé, excité à 633 nm. Elle révèle une différence significative en intensité maximale détectée dans les deux cas. Le signal acquis lorsque le détecteur est placé avant le réseau produit une « droite » horizontale parallèle à l'axe des abscisses, ce qui est tout à fait normal car le détecteur intègre le même signal quelle que soit la position du réseau : il ne s'agit pas d'un spectre, mais d'un signal intégré sur toute la gamme spectrale disponible de l'appareil. Physiquement, ce signal provient de l'ensemble des processus de diffusion (Raman et photoluminescence). Par ailleurs, les éléments optiques traversés par la lumière diffusée sont moins nombreux sur le chemin *1a* (APD avant réseau) que sur le *1b* (APD après réseau), ce qui se trouve bien à l'origine de l'observation d'un signal bien plus élevé sur la voie *1a* par rapport à la *1b*. Par opposition à la « droite » de la figure 2-7a, la figure 2-7b « après réseau » montre les différentes bandes spectrales présentes entre 400 et 1050 nm. Ainsi, nous y observons un pic très fin centré sur 633 nm correspondant à la raie du laser d'excitation

(HeNe), accompagné d'une bande assez large autour de 860 nm que l'on attribuera sans ambiguïté à la photoluminescence du GaAs.



**Figure 2-7 :** Signaux de photoluminescence d'un échantillon d'arséniure de galium obtenus en positionnant la photodiode avant, a) - position 1a - et après, b) - position 1b - le réseau, en fonction de la longueur d'onde.

Afin de mesurer la très faible anisotropie (différence) des contraintes dans des matériaux semiconducteurs luminescents avec la technique de la PL polarisée, la gestion précise des états de polarisation de la lumière est d'une importance primordiale. En effet, l'anisotropie des contraintes est proportionnelle au degré de polarisation rectiligne défini par [3]



$$p_{Lum} = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \quad 2-4$$

$I_{//}$  et  $I_{\perp}$  étant respectivement les intensités détectées correspondant aux deux états de polarisation de faisceau diffusé, parallèle et perpendiculaire par rapport aux directions d'intérêt de l'échantillon. La mesure de deux intensités,  $I_{//}$  et  $I_{\perp}$ , nécessite une maîtrise parfaite de l'alignement optique du système et, en particulier, impose des exigences sévères sur la gestion de la polarisation. Une valeur de  $p_{Lum}$  différente de zéro traduit la présence d'anisotropie des contraintes ; cette dernière est d'autant plus importante que  $p_{Lum}$  est proche de l'unité.

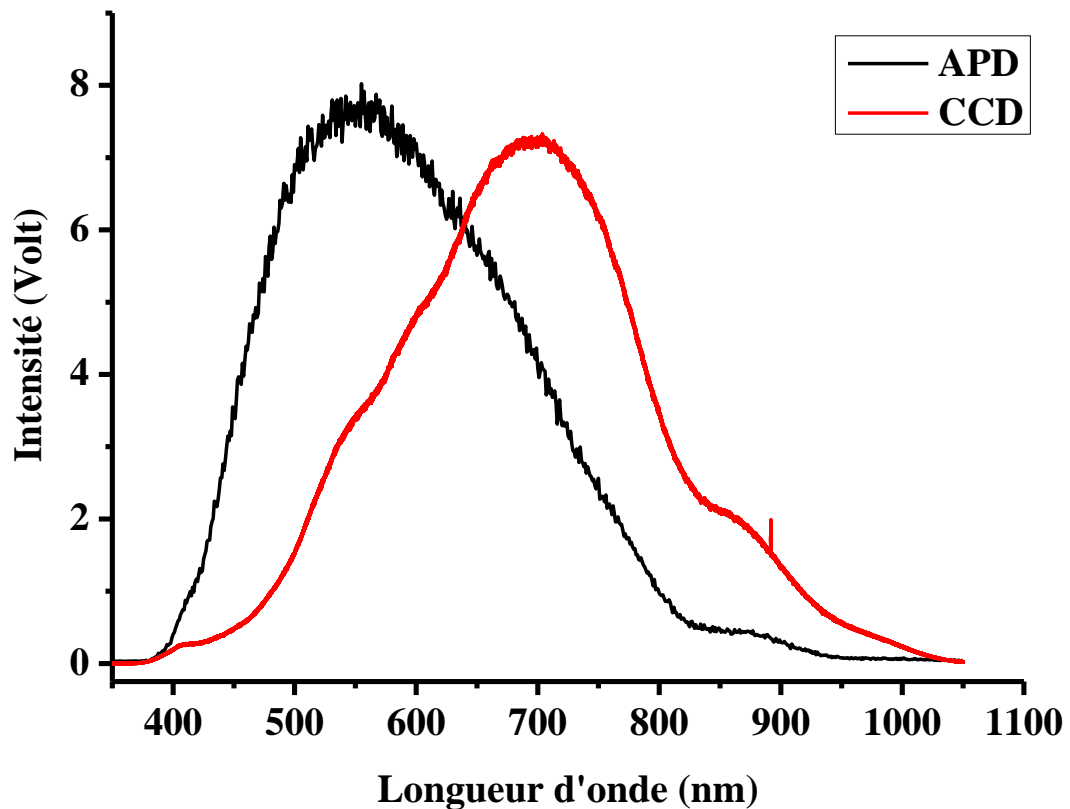
### 3. Réponses spectrales des détecteurs.

Avec l'intégration des différents modules présentés ci-dessus, il s'avère important de vérifier expérimentalement la largeur spectrale de la détection.

Pour ce faire, nous avons employé une source blanche (lampe halogène de marque *Olympus*) que nous avons dispersée sur le réseau de 1800 traits / mm. Afin de mesurer la largeur spectrale de chaque détecteur implémenté dans le système, nous avons illuminé le réseau qui assure la discrimination des longueurs d'onde sensibles au détecteur. Cette méthode permet de balayer la gamme spectrale entière de détection par rotation du réseau.

La figure 2-8 montre les réponses spectrales obtenues. Les courbes révèlent que les maximums de sensibilité des détecteurs CCD et APD sont situés respectivement autour de 700 nm et 550 nm, tandis que les gammes spectrales couvertes sont, respectivement, de 400 à 1000 nm et de 400 à 950 nm. Les deux détecteurs couvrent toute la gamme du visible jusqu'au proche infrarouge. Il est important de souligner qu'il est difficile de comparer les sensibilités des deux détecteurs entre eux, car les chemins optiques de détection sont différents (cf. figure 2-6) ; de plus, cela nécessiterait un alignement parfait du faisceau suivant les deux trajets. Le spectre de la photodiode (APD) a été enregistré avec un temps d'intégration de 20  $\mu$ s / point, alors que pour la CCD ce temps a été de 0,1 s, à puissance constante de la source. Cela donne un rapport de temps  $T(\text{CCD}) / T(\text{APD})$  de 0,0002. A cela s'ajoute le rôle du facteur de transmission de l'ensemble miroir amovible - lentille de

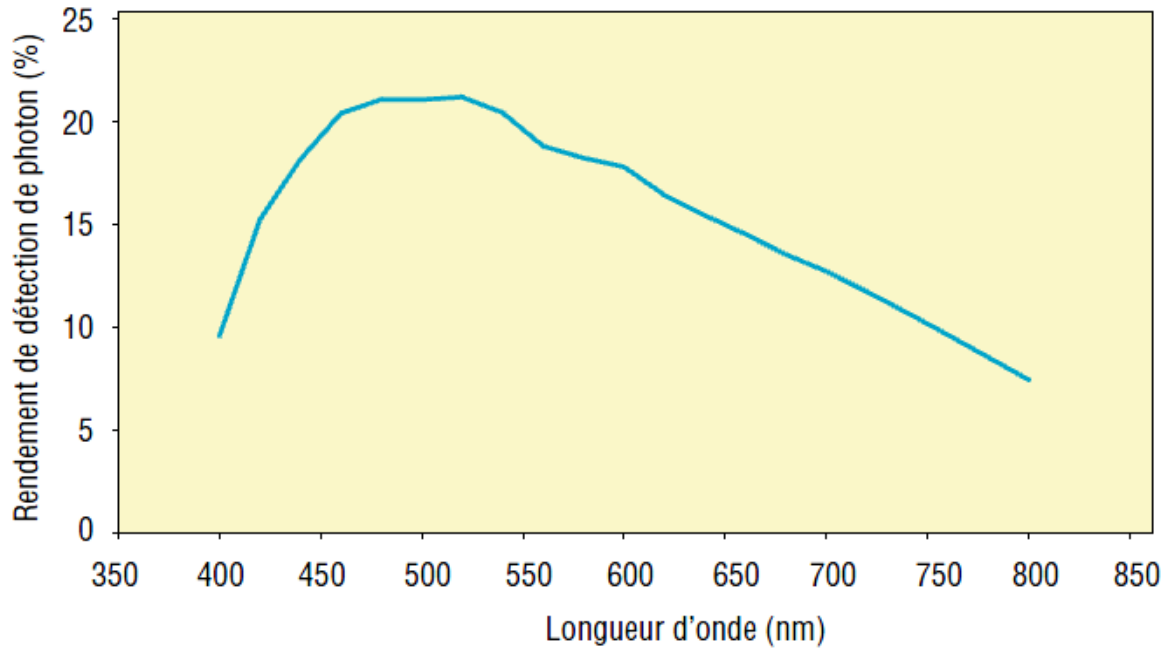
focalisation se trouvant, en sus, sur le chemin de l'APD que nous considérerons égal à 30 %. La prise en compte de ces deux facteurs ont permis d'obtenir les courbes corrigées de la figure 2-8.



**Figure 2-8:** Réponses des deux détecteurs (CCD et APD) en fonction de la longueur d'onde

Dans le proche infrarouge, nous observons une meilleure sensibilité de la CCD par rapport à l'APD ; le comportement est opposé dans le visible (entre 400 et 650 nm). Cette comparaison est cependant plutôt qualitative que quantitative pour les raisons évoquées ci-dessus.

Néanmoins, lorsque nous comparons qualitativement la courbe spectrale de détection de l'APD mesurée expérimentalement dans notre appareil (cf. figure 2-8) et celle fournie par le constructeur *Newport* (cf. figure 2-9), il se dégage une similitude claire, les maximums de sensibilité étant autour de 525 nm sur les deux courbes. Ce constat constitue une validation indirecte des performances du système de détection installé.



**Figure 2-9:** Réponse spectrale du détecteur APD (rendement de photons détectés) en fonction de la longueur d'onde

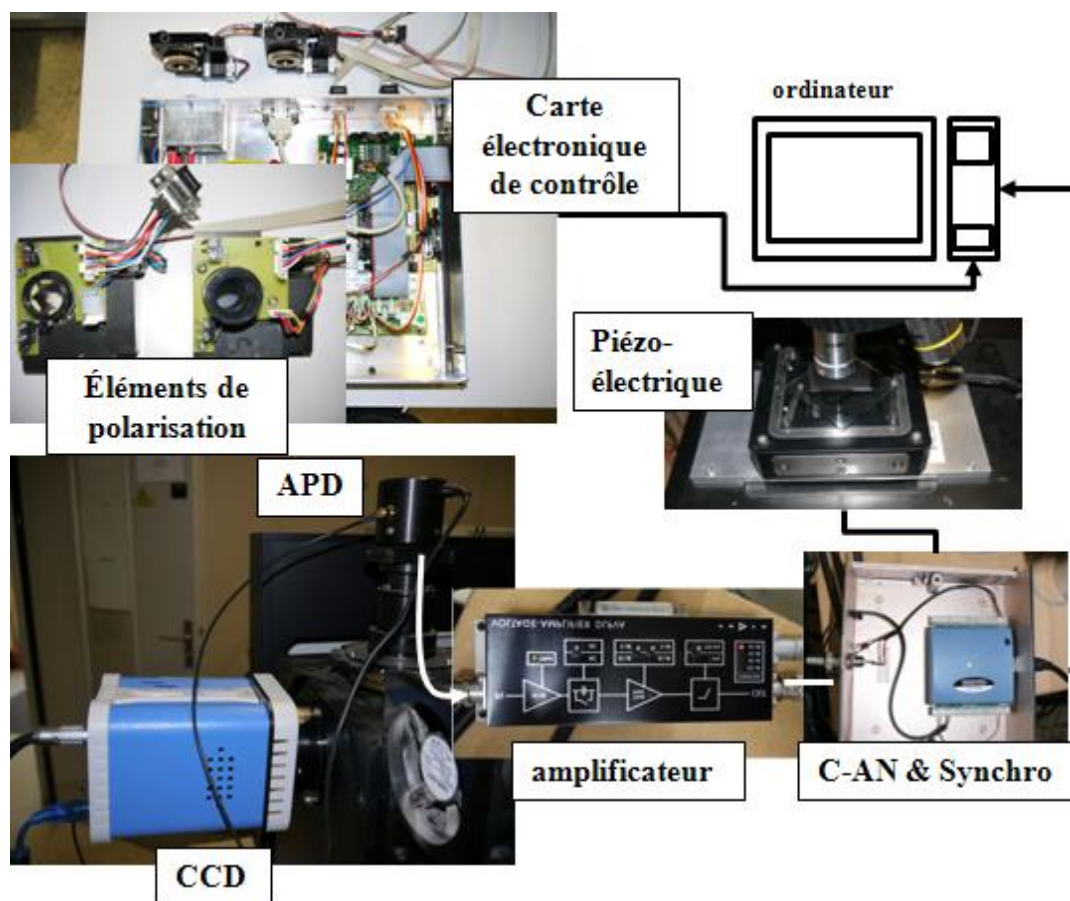
#### 4. Contrôle de la polarisation.

Comme nous l'avons vu précédemment, la description de la polarisation de la lumière représentée par le vecteur champ électrique utilise deux formalismes, ceux de Jones et de Stokes-Mueller.

Pour ce qui est de la technique de PL, il a été suffisant de nous limiter à la génération d'états de polarisation totalement polarisés « descriptibles » par le formalisme de Jones. Nous avons donc inclus, sur le chemin du faisceau diffusé, un contrôleur de polarisation à base d'une lame demi-onde tournante suivie d'un polariseur (analyseur) fixe. Un second contrôleur, simple lame demi-onde, oriente la polarisation du laser d'excitation dans le plan de la surface de l'échantillon. Les deux lames de retard (d'ordre zéro ; demi-ondes à 514 nm) sont montées sur des supports motorisés, directement contrôlés par le logiciel.

La figure 2-10 résume l'ensemble des adaptations PL apportées à l'instrument. A titre d'exemple, la figure 2-11 présente deux spectres de photoluminescence acquis pour deux états de polarisation distincts. L'échantillon est une cavité de diode laser (provenant de la société *3SPotonics*) constituée de plusieurs couches déposées dans l'ordre suivant, InGaP / AlGaAs

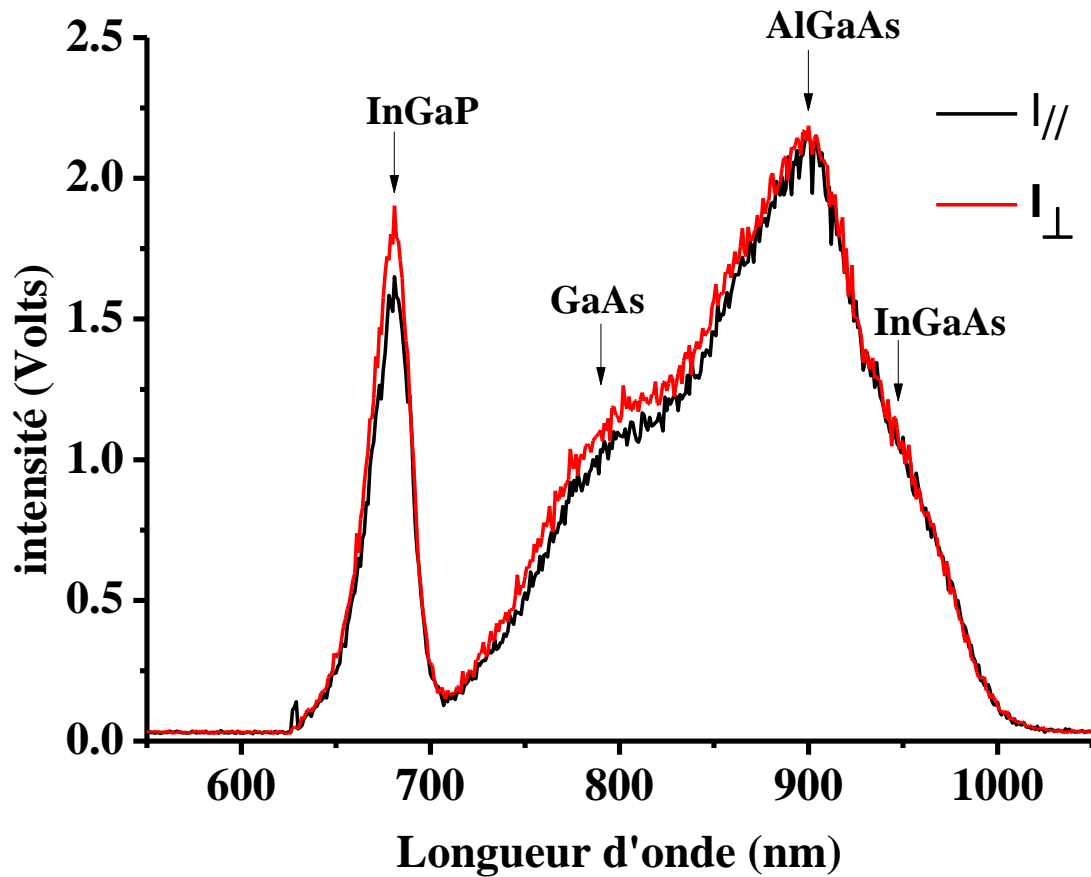
/ InGaAs / AlGaAs / GaAs (le substrat étant GaAs); la pénétration du faisceau laser d'excitation dans l'échantillon se fait donc dans cet ordre. A partir des spectres, nous sommes en mesure de discriminer les quatre couches grâce aux différentes bandes observées.



**Figure 2-10 :** Dispositif expérimental pour la détection du signal de photoluminescence polarisée

Le pic de la couche InGaP, d'une épaisseur de 15 nm environ, est centrée à 679 nm ; le substrat de GaAs présente un épaulement autour de 802 nm ; la couche d'AlGaAs, épaisse d'environ 200 nm, « luminesce » fortement à 899 nm, alors que celle d'InGaAs (épaisseur de 9 nm environ) présente un épaulement à peine discernable à 963 nm. L'attribution des bandes a été faite à partir des références [4-5-6]. Les réponses de la couche InGaP et du substrat GaAs révèlent une différence significative en intensités polarisées ; en revanche, ceci n'est le cas pour les couches AlGaAs et InGaAs. Ceci montre que la couche supérieure et le substrat sont probablement contraints (ou désordonnés) de façon anisotrope par rapport à la structure interne de la cavité. En effet, étant la couche supérieure, la couche d'InGaP a été en contact

direct avec le film métallique - protecteur de la cavité qui a pu la déformer lors son report. Quant au substrat GaAs, celui-ci est brasé sur l'embase (le support de la cavité) destinée à dissiper la chaleur lors du fonctionnement de la diode laser. Or, la brasure induit des contraintes résiduelles, du fait des coefficients thermiques différents des deux matériaux.



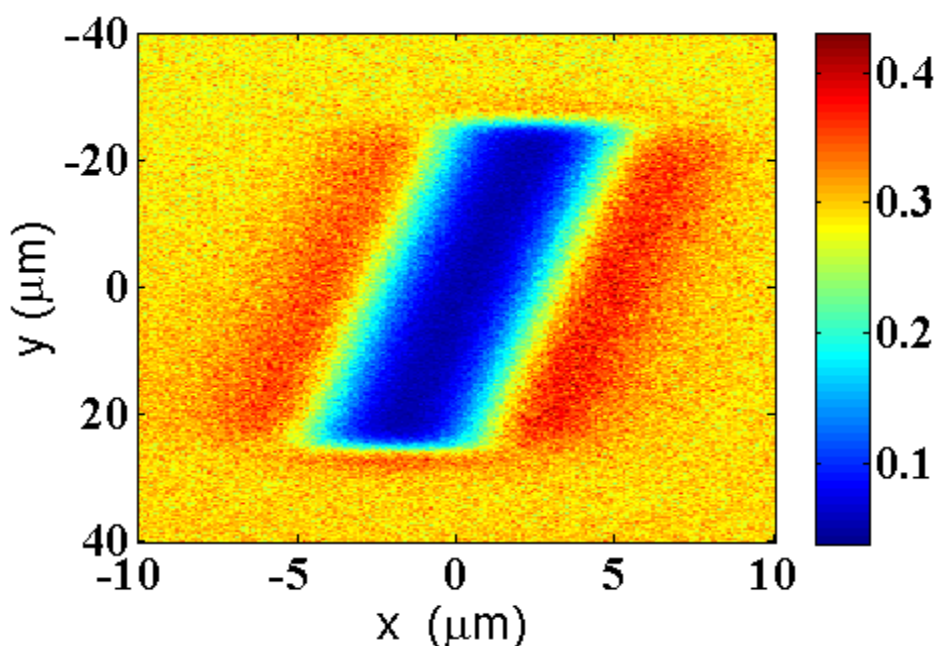
**Figure 2-11** : Spectres de photoluminescence polarisée d'une cavité de diode laser constituée de plusieurs couches semi-conductrices InGaP/AlGaAs/InGaAs/AlGaAs/GaAs.

Une approche similaire utilisant le même montage expérimental sera utilisée dans le chapitre III dans l'étude sur l'état de contrainte générée suivant la nature de l'embase de la diode.

### 5. Cartographie en photoluminescence

En utilisant le « mode PL » de l'appareil, nous pouvons également réaliser des cartographies avec un pas très fin de déplacement, de l'ordre de 10 nm, grâce à la table piézo-électrique. Le signal détecté peut être polarisé (analysé) ou non. A titre d'illustration, la figure

2-12 montre la cartographie en photoluminescence d'un « *ridge* » de germanium. Il s'agit d'une bande de Ge de 4  $\mu\text{m}$  de large, déposée sur un substrat de GaAs. (La structure a été élaborée à l'Institut d'Electronique Fondamentale dans le but de concevoir les diodes laser à base de Ge.) L'image contient  $201 \times 801 = 161001$  pixels. La durée d'acquisition de chaque point est de 3,3 s dans la direction y, soit un total de 11,3 min pour l'obtention de l'image complète.



**Figure 2-12 :** Cartographie de luminescence d'une bande de germanium de largeur 4  $\mu\text{m}$  déposée sur un substrat de GaAs. L'échelle à droite de l'image représente l'intensité du signal (en volts).

## E. Conclusion 2.

La mesure des contraintes dans les micro- et nano-structures semiconductrices nécessite des instrumentations optiques performantes, capables non seulement de fournir une résolution spatiale suffisante, mais également de détecter et d'exploiter les réponses de plusieurs phénomènes physiques fournissant des informations complémentaires. Ainsi, à la version « initiale » de notre appareil (spectromètre Raman couplé avec un microscope à champ

proche), nous avons ajouté deux modules supplémentaires. Le premier est le polarimètre de Mueller qui gère des états de polarisation de la lumière incidente et diffusée arbitraires. Le deuxième module est la détection de la photoluminescence qui nous offre un degré de liberté supplémentaire comme technique de caractérisation non destructrice des contraintes. Elle nous permettra, par la suite, de confirmer et d'étendre nos capacités de mesure de contraintes par rapport à la spectroscopie Raman seule. En guise de premier pas dans cette direction, nous avons montré dans ce chapitre qu'il nous est maintenant possible de réaliser des spectres ou des cartographies en photoluminescence et en Raman avec notre instrument.

## Bibliographie

[1] *Jeremy M. Lerner, Cytometry Part A, 69A, 712–734 (2006)*

[2] *[http://www.nxtbook.com/nxtbooks/newportcorp/resource2011\\_fr/#/1252/OnePage](http://www.nxtbook.com/nxtbooks/newportcorp/resource2011_fr/#/1252/OnePage)*

[3] *J. Kim and D. Kim, Rev. Sci. Instrum. 79, 033109 (2008)*

[4] *Jianrong Dong, Guohua Li, Zhanguo Wang, Dacheng Lu, Xianglin Liu, J. Appl. Phys. 79, 7177 (1996)*

[5] *D. Plumwongrot, Y. Tamura, Y. Nishimoto, M. Kurokawa, T. Okumura, T. Maruyama, N. Nishiyama, S. Arai, Proc. of SPIE Vol. 6902 690205-1*

[6] *Z. Sobiesierski, D. A. Woolf, D. I. Westwood, and R. H. Williams, Appl. Phys. Lett. 58, 628 (1991)*



**Chapitre III :**  
**Application de la spectroscopie Raman  
et photoluminescence polarisées à la  
mesure des contraintes dans des  
structures semi-conductrices**

# SOMMAIRE

|   |            |
|---|------------|
| <b>A. Caractérisation de semi-conducteurs micro- et nano-structurés.....</b>                                      | <b>72</b>  |
| 1. Nanolignes de type SOI. ....   | 72         |
| 1.1. Réponse Raman.....   | 74         |
| 1.2. Modélisation physique de l'exaltation .....  | 76         |
| 1.3. Modélisation de la réponse en fonction de l'azimut de l'échantillon.....                                     | 81         |
| 1.4. Détermination du tenseur des contraintes pour les deux structures.....                                       | 86         |
| 1.5. Distribution de la contrainte à travers les NL.....  | 90         |
| 1.6. Lien entre la géométrie des NL et la mesure des contraintes par effet Raman. ....                            | 93         |
| 2. Structures en germanium. ....  | 95         |
| 3. Micro-fils de germanium. ....  | 98         |
| 3.1. Description des structures et des spectres Raman acquis.....   | 99         |
| 3.2. Modélisation de l'état de la contrainte dans les MF.....   | 101        |
| 3.3. Micro-disques de germanium.....  | 106        |
| <b>B. Caractérisation de structures semi-conductrices à base de GaAs.....</b>                                     | <b>108</b> |
| 1. Spectroscopie Raman et photoluminescence pour la mesure des contraintes dans les cavités de diodes lasers..... | 109        |
| 2. Description des structures .....   | 110        |
| 3. Montage expérimental et principe de la mesure de contraintes .....   | 111        |
| 4. Résultats et discussion .....  | 112        |
| 5. Spectroscopie Raman et mesure de contraintes dans les cavités des diodes lasers.....                           | 117        |
| <b>C. Conclusion 3.....</b>   | <b>121</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>   | <b>123</b> |

La caractérisation des contraintes dans les structures semi-conductrices par les techniques décrites précédemment est l'objectif principal, sur le plan applicatif, de ce travail de thèse. La large utilisation de ces structures dans le domaine de la microélectronique et l'optoélectronique pour diverses applications (transistors, lasers, guides d'ondes, ....) requiert souvent une connaissance aussi détaillée que possible de la grandeur et de la répartition des contraintes et ce, à différents points de vue. En effet, certaines applications telles que l'élaboration de transistors à effet de champ en microélectronique nécessitent de contraindre intentionnellement la structure pour augmenter de la mobilité des porteurs (électrons ou trous) [1]. Dans ce cas, la contrainte induite devient un paramètre d'importance primordiale pour l'amélioration des performances de ce type de dispositifs électroniques. En revanche, la présence de contraintes résiduelles dans les cavités des diodes laser à semi-conducteurs diminue les performances de celles-ci, car elle entraîne une réduction de leur durée de vie. La contrainte devient un facteur « négatif » et doit être éliminée ou réduite.

Dans ce contexte, la spectroscopie Raman, capable de détecter les fréquences de vibration des liaisons atomiques dans le cristal et par là, de sonder l'état « mécanique » de ce dernier, devient un outil très intéressant pour l'investigation de ces structures, en particulier celles à base de Si, Ge et leurs alliages. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'effet Raman est très faible car seul un photon environ sur  $10^7$  y est associé ; à titre de comparaison, la photoluminescence (émission spontanée de la lumière par un matériau préalablement excité par une source de lumière) présente une section efficace bien plus élevée et peut remédier à ce problème pour certains semi-conducteurs tels l'arséniure de gallium [2]. Ce chapitre traitera donc des méthodologies de mesure des contraintes mécaniques par ces deux techniques, ainsi que de la comparaison des résultats obtenus (quand applicable). Les échantillons étudiés sont des nano-structures (nanolignes) de type SOI (*silicon on insulator* en anglais), des microlignes de germanium épitaxiées sur du GaAs et des « véhicules » (substrats) de GaAs brasés sur des « embases » (supports) d'AlN (nitrure d'aluminium) et de CuW/AlN (« bimatériau » composé d'un alliage tungstène-cuivre et nitrure d'aluminium). Ces structures présentent des contraintes d'origine (intentionnelles ou résiduelles), grandeur (de 20 MPa à plus de 2000 MPa) et nature (uniaxiales ou biaxiales) assez diverses et requièrent des approches expérimentales différentes. Nous présenterons également les modélisations physiques qui permettent de mieux comprendre les particularités des phénomènes à l'origine de l'effet Raman et de la photoluminescence dans de telles structures.

## A. Caractérisation de semi-conducteurs micro- et nano-structurés

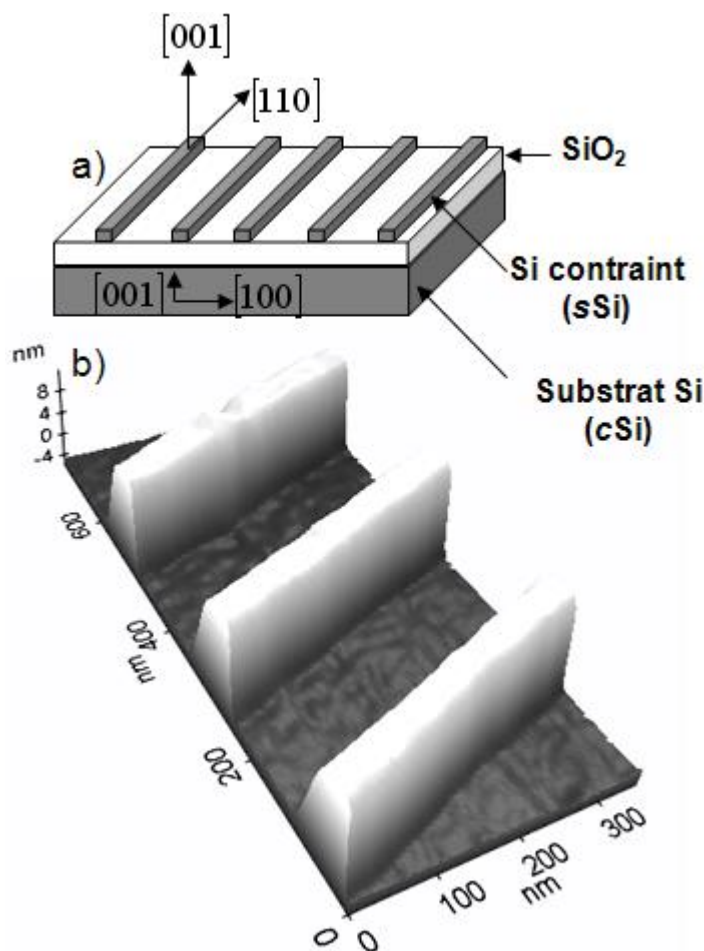
Dans un procédé industriel, les structures semiconductrices à base de Si et Ge sont typiquement gravées par des méthodes photochimiques (lithographiques) afin de réaliser des motifs nécessaires à l'élaboration de composants microélectroniques. En conséquence, la forme et la géométrie, au même titre que les dimensions, deviennent des facteurs importants à prendre en compte lors de la caractérisation optique de telles structures. Après une description des structures à analyser, nous nous arrêterons sur la modélisation physique de leurs réponses Raman afin d'identifier l'influence des paramètres pertinents (forme et dimensions) au dispositif élaboré, avant d'avancer les stratégies appropriées pour la détermination des contraintes. Dans cette partie, nous allons nous intéresser particulièrement à la caractérisation de nanostructures SOI et de microlignes de Ge.

### 1. Nanolignes de type SOI.

Ces structures sont actuellement utilisées dans l'ingénierie microélectronique pour la réalisation de transistors à effet de champ afin d'augmenter la vitesse des circuits électroniques, la contrainte mécanique intentionnellement induite le long du canal du transistor augmentant la mobilité des porteurs [3, 4]. Une structure SOI est constituée d'une couche mince de silicium, reportée par la technique du *wafer bonding* sur une deuxième couche de silice (BOX ou *buried oxide*, en anglais) sur un substrat de Si non contraint. La couche mince de Si a été préalablement contrainte lors de sa croissance épitaxiale sur un « substrat virtuel » (couche épaisse de quelques  $\mu\text{m}$ ) de SiGe, du fait du désaccord de maille entre les deux matériaux. Sur l'échantillon SOI pleine plaque (*full sheet* en anglais) ainsi décrit, une lithogravure est typiquement effectuée dans le but de créer les motifs nécessaires (dans notre cas, des nanolignes pour canaux de transistors) aux composants suivant l'application que l'on vise.

La figure 3-1a montre schématiquement le type de structures SOI à motifs que nous avons étudiées. Celles-ci proviennent du CEA-LETI - Grenoble. Les nanolignes sont orientées cristallographiquement suivant l'axe [110] et présentent deux largeurs et espacements différents. Sur cette figure, nous ne montrons que la structure à nanolignes de 200 nm de largeur que nous nommerons SOI<sub>200</sub> ; cependant, nous avons également analysé les nanolignes

de 50 nm de largeur (notées SOI<sub>50</sub>). Les nanolignes dans les deux structures ont une épaisseur de 15 nm. Afin de vérifier les dimensions réelles par rapport aux valeurs cibles attendues à partir des paramètres du procédé de gravure, nous avons réalisés des images AFM pour chaque type d'échantillon. La figure 3-1b montre la topographie AFM du SOI<sub>200</sub>. Les largeurs des nanolignes diffèrent légèrement de celles attendues théoriquement, alors que leur épaisseur cible (15 nm) a été bien « retrouvée » sur les deux échantillons. Le tableau 3-1 récapitule l'ensemble des données géométriques des structures.



**Figure 3-1 :** Structure de type SOI gravée, a) schéma montrant la géométrie des échantillons, ainsi que l'orientation cristallographique des nanolignes, b) Image AFM du SOI<sub>200</sub> mesurée avec XE100 de Park System

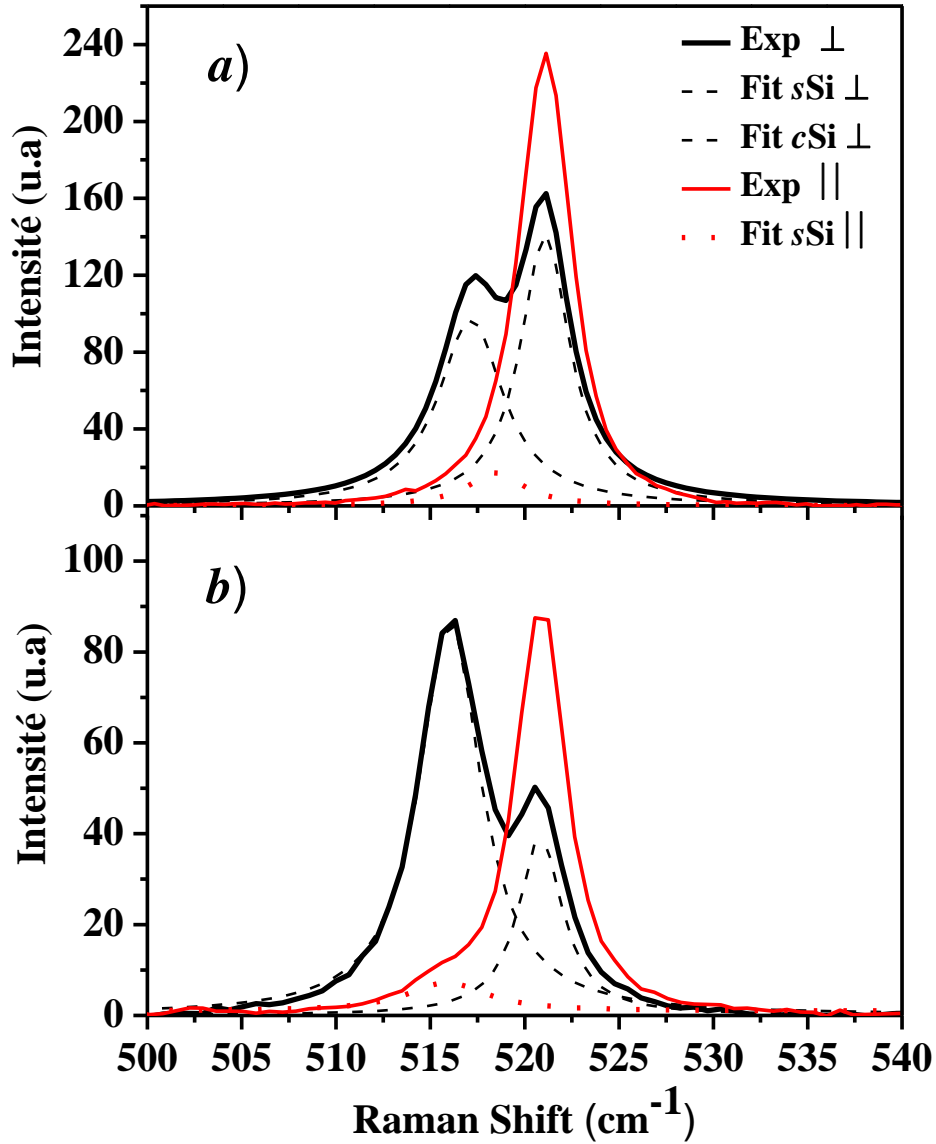
|                    | Profondeur (nm) | largeur (nm) | Période (nm) |
|--------------------|-----------------|--------------|--------------|
| SOI <sub>200</sub> | 15              | 215          | 980          |
| SOI <sub>50</sub>  | 15              | 51           | 211          |

**Tableau 3-1 :** Paramètres géométriques expérimentaux des deux structures SOI étudiées.

### 1.1. Réponse Raman.

Nous avons caractérisé ces dispositifs non pas en configuration confocale « classique », mais en rétrodiffusion oblique polarisée, tirant ainsi profit du couplage optique entre le spectromètre Raman et le microscope AFM (cf. chapitre II). Les deux échantillons ont été mesurés avec toutes les sources d'excitation disponibles dans le dispositif expérimental (le laser HeNe émettant à 633 nm, le laser Ar accordable émettant à 458 nm, 488 nm et 514 nm et le laser Nd:YAG doublé à 532 nm). Le faisceau d'excitation (tout comme la collection) est en incidence oblique, l'angle faisant  $55^\circ$  par rapport à la normale à la surface (voir figure 2-3 du chapitre II). L'objectif utilisé pour focaliser le laser est de type « grande distance de travail » (LWD ou *Long Working Distance*, en anglais) ; son ouverture numérique est de 0,45. Nous devons noter que, dans cette configuration de diffusion, le faisceau laser à la surface de l'échantillon devient elliptique, de petit axe égal à environ à 1,8 (1,3)  $\mu\text{m}$  à la longueur d'onde 633 (458) nm. La surface de focalisation varie entre 1,5 et 3,1  $\mu\text{m}^2$  suivant la longueur d'onde. Pour toutes les sources d'excitation utilisées, la puissance a été limitée à 0,5 mW pour éviter des artefacts potentiels liés à l'échauffement de l'échantillon. Les états de polarisation de la lumière incidente et diffusée ont été réglés tous deux en position *s*, c'est-à-dire perpendiculaires au plan d'incidence formé par l'axe optique de l'objectif et la normale de l'échantillon.

La figure 3-2 montre les spectres Raman mesurés sur SOI<sub>200</sub> (à 458 nm) et SOI<sub>50</sub> (à 514 nm). Ces spectres ont été acquis à deux positions de l'échantillon, pour une durée de 200 s. Premièrement, nous avons pris un spectre en orientant l'échantillon de façon à avoir la direction longitudinale des nanolignes (NL) perpendiculaire au plan d'incidence. Le deuxième spectre est acquis après avoir effectué une rotation à  $90^\circ$  de l'échantillon, c'est-à-dire lorsque les NL sont parallèles au plan d'incidence. Chaque spectre comporte deux bandes, une, centrée autour de  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $516\text{ cm}^{-1}$ ) pour le SOI<sub>200</sub> (SOI<sub>50</sub>), représentant le signal Raman provenant des NL (pic Raman noté *sSi*) et une autre, provenant du substrat (pic Raman noté *cSi*) et centrée autour de  $520.5\text{ cm}^{-1}$ . Les deux échantillons révèlent une forte amplification du signal Raman provenant des NL lorsque les NL sont perpendiculaires («  $\perp$  ») au plan d'incidence, par comparaison avec le cas où elles lui sont parallèles («  $\parallel$  ») ; cf. figure 3-2.



**Figure 3-2 :** Spectres Raman a) du SOI<sub>50</sub> à 514 nm b) SOI<sub>200</sub> à 458 nm. Le symbole  $\perp$  ( $\parallel$ ) indique NL perpendiculaires (parallèles) au plan d'incidence. Les courbes en traits pleins noirs (rouges) représentent les spectres Raman mesurés en configuration  $\perp$  ( $\parallel$ ), alors que celles en pointillés affichent les déconvolutions des pics Raman.

En revanche, le phénomène d'amplification n'est pas observé lorsque la polarisation du laser (avec les NL toujours en configuration «  $\perp$  ») est en  $p$  (champ électrique parallèle au plan d'incidence) ou lorsque les NL sont orientées en «  $\parallel$  », quelle que soit la polarisation du laser. L'ensemble des résultats spectroscopiques indique une dépendance marquée de l'intensité de la bande  $sSi$  en fonction de la longueur d'onde utilisée, des dimensions (largeurs) des NLs, ainsi que des états de polarisations incidente et diffusée. Nous avons donc

essayé de comprendre le rôle de chaque paramètre cité ci-dessus par une modélisation physique de la réponse des nanostructures.

## 1.2. Modélisation physique de l'exaltation

Les structures semiconductrices à base de Si sont typiquement caractérisées par diffraction de rayons X ou spectroscopie Raman [5]. Récemment, dans un article de Poborchii *et al.* [6], une forte amplification du signal Raman a été rapportée dans des structures similaires, mais de largeurs d'à peine 12 nm, et avec une excitation laser dans le proche ultraviolet (363,8 nm). Cette exaltation a été associée à deux phénomènes physiques, les résonances de diffusion de Mie et l'absorption due à la transition électronique directe du silicium de la bande de valence vers la bande de conduction en présence d'une source excitatrice ultraviolette. Par ailleurs, Cao [7] a montré qu'un effet de résonance est également observable, dans le visible, dans des nanofils de Si de diamètres compris entre 100 et 300 nm et a attribué celui-ci à des effets d'amplification du champ électromagnétique interne dans une structure résonante, effets donc similaires aux résonances de Mie. Une observation commune se dégage dans les travaux cités ci-dessus, ainsi que dans quelques autres [8, 9] : c'est celle de l'amplification de la réponse Raman suite à l'interaction entre le champ électromagnétique incident et les structures de géométrie quasi unidimensionnelle et dimensions sub-longueur d'onde.

Pour gagner en compréhension, nous nous sommes positionnés dans la configuration  $\perp$ , car c'est uniquement dans celle que nous observons l'effet d'amplification. Nous avons ensuite mesurés les rapports des intensités des pics Raman *sSi* sur *cSi* en fonction des différentes sources d'excitation citées. La figure 3-3 montre la dépendance spectrale de ces rapports pour les deux échantillons étudiés. Il est à noter que, sur cette figure, chaque courbe a été corrigée en tenant compte de la profondeur de pénétration de la source, ensuite normalisée par rapport au maximum de la courbe expérimentale du SOI<sub>50</sub>. Nous voyons également que cette dépendance spectrale s'accompagne d'un décalage du maximum de la courbe expérimentale de l'échantillon SOI<sub>200</sub> par rapport à celui du SOI<sub>50</sub>. Ceci n'étant pas évident à expliquer qualitativement, nous avons opté pour la modélisation de cette réponse. La modélisation phénoménologique de ce comportement résonant peut être faite de façon analogue à celle de particules sphériques, communément utilisé en spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS ; en anglais *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*). Plus



généralement, le phénomène de résonance électromagnétique dépend des dimensions et de la géométrie des particules. Dans notre modèle, la particule résonante est assimilée à un sphéroïde (ellipsoïde de rotation), de dimensions  $a$  et  $b$  ( $a > b$ ) représentant respectivement le grand et le petit axe. Dans la configuration  $\perp$ , le vecteur champ électrique incident est parallèle au grand axe  $a$ . Le champ local interne dans le sphéroïde, pour un champ incident égal à l'unité, est donné par [10] :

$$\vec{E}_{in} = \frac{1}{1 + A[\varepsilon(\lambda) - 1]} \quad 3-1$$

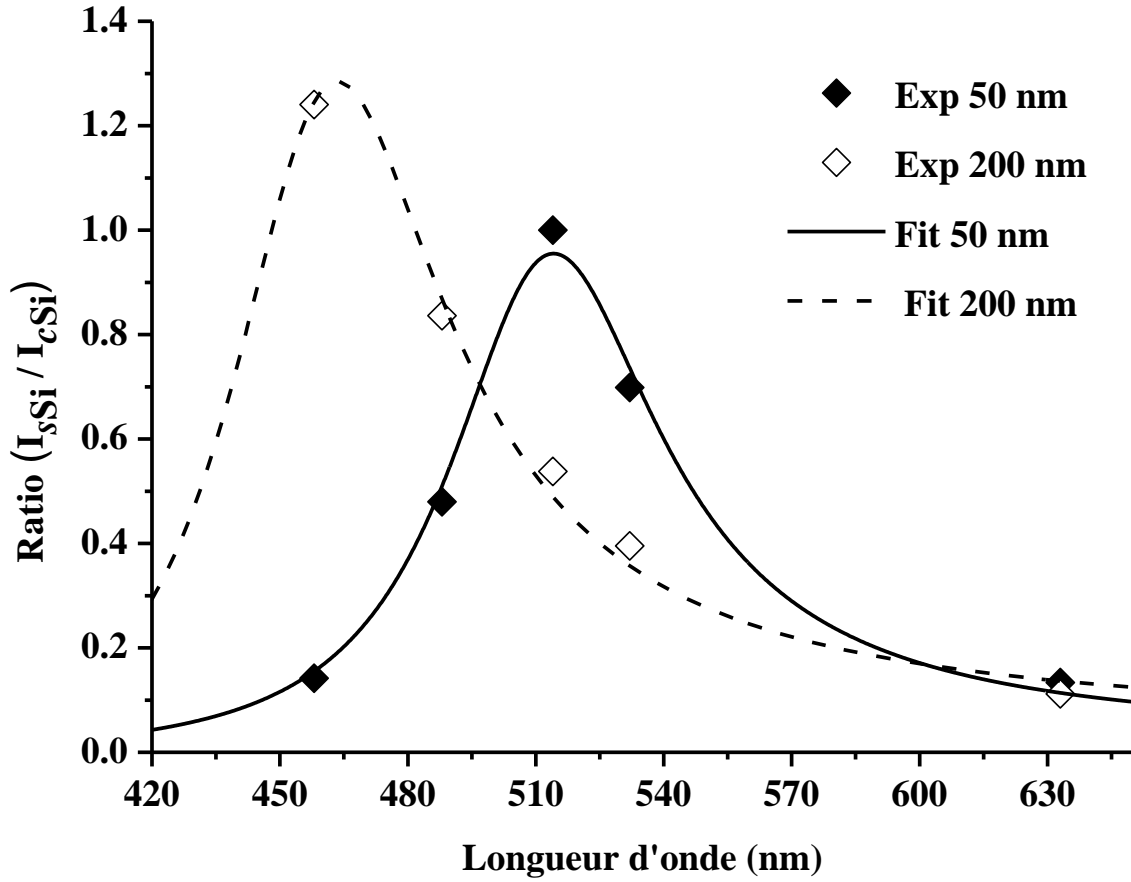
$\varepsilon(\lambda)$  est la fonction diélectrique du silicium à la longueur d'onde  $\lambda$  du champ, tandis que  $A$  est un paramètre géométrique appelé facteur de dépolarisation. La valeur du paramètre  $A$  dépend du rapport des axes ( $a / b$ ) de la particule (donc, de son aspect géométrique), mais également de la présence (ou non) d'effets de retard du champ. La dépendance purement géométrique est représentée par le paramètre  $A_0$  donné par la relation [11]

$$A_0 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \right) \quad 3-2$$

où  $e^2 = 1 - (b / a)^2$  est l'excentricité. En général, les effets de retard deviennent significatifs pour un rapport  $a/\lambda$  égal à 0,1 et au-delà [12, 13], c'est à dire quand la taille de la particule devient non négligeable par rapport à la longueur d'onde de la sonde. Dans ce cas, les effets de retard peuvent être pris en compte en intégrant toutes les contributions des champs retardés créés par des dipôles fictifs, alignés avec le sphéroïde et continûment répartis dans un volume sphérique de rayon  $r$ , inscrit dans le sphéroïde. Bien que, d'habitude, la contribution des dipôles retardés est donnée sous la forme de termes correctifs en puissances successives de la phase  $kr = 2\pi r/\lambda$  [14], dans le cas concret l'intégration peut être effectuée sans approximation, ce qui donne l'expression suivante pour le facteur de dépolarisation incluant les effets de retard :

$$A_r = A_0 - \frac{2}{3} \left[ (1 - ikr) e^{ikr} - 1 \right] \quad 3-3$$

Contrairement à  $A_0$ ,  $A_r$  est généralement un nombre complexe. Le second terme ajouté au facteur de dépolarisation géométrique (équation 3-3), contenant explicitement la phase  $kr$ , comprend les corrections usuelles pour « dépolarisation dynamique » et « amortissement de la radiation » (*radiation damping* en anglais).



**Figure 3-3 :** Rapports des intensités des pics Raman sSi et cSi en fonction de la longueur d'onde d'excitation, dans la configuration  $\perp$

Tout comme le champ électrique incident, le champ électrique diffusé est également influencé par la géométrie des structures. Cependant, à cause de sa nature incohérente, les effets de retard restent négligeables [15]. Cette asymétrie entre les deux champs conduit à l'expression suivante du moment dipolaire induit dans la direction du grand axe ( $a$ ) du sphéroïde [16] :

$$p \propto \frac{\varepsilon(\lambda_s) - 1}{[1 + A_0(\varepsilon(\lambda_s) - 1)]} \quad 3-4$$

$\varepsilon(\lambda_s)$  est la fonction diélectrique du Si à la longueur d'onde  $\lambda_s$  de la radiation diffusée. Finalement, d'après les équations 3-1, 3-3 et 3-4, l'intensité globale du signal Raman exalté par le sphéroïde sera donnée par le carré de la valeur absolue du produit des champs incident et diffusé :

$$I_s \propto \left| \frac{1}{1 + A_r(\varepsilon(\lambda) - 1)} \times \frac{\varepsilon(\lambda_s) - 1}{1 + A_0(\varepsilon(\lambda_s) - 1)} \right|^2 \quad 3-5$$

Sur la figure 3-3, les courbes en traits pleins (pour SOI<sub>50</sub>) et pointillés (pour SOI<sub>200</sub>) ont été obtenus à partir de la relation 3-5 par un ajustement sur le rayon  $r$  et le rapport d'aspect  $a/b$ . Elles montrent un excellent accord entre le modèle et les mesures. La fonction diélectrique du silicium contraint [17] a été utilisée dans cette relation pour améliorer la précision. Tout comme les points expérimentaux, le modèle confirme clairement le comportement résonant observé dans le visible pour les deux structures. Les deux courbes ont été obtenues pour un rayon « de retard »  $r = 35$  nm.

Dans le modèle, les NL irradiés sont assimilées à des sphéroïdes, dont le grand axe  $a$  est donné par le diamètre de la tâche d'excitation, lequel varie relativement peu (de 1,3  $\mu\text{m}$  à 1,8  $\mu\text{m}$ ) comparé à la différence des largeurs (50 nm et 200 nm) des NL, identifiables, elles, aux petits axes  $b$ . C'est pourquoi les ajustements, obtenus avec un rayon « de retard »  $r$  constant et des rapports d'aspect  $a/b$  différents pour les deux échantillons, sont d'aussi bonne qualité. Par ailleurs, nous observons qu'avec l'augmentation de la largeur des NL (la diminution du rapport  $a/b$ ), un décalage du pic de résonance vers les basses longueurs d'onde se produit. Ceci est également en accord avec la littérature sur l'effet SERS [10]. Les rapports  $a/b$  issus des courbes théoriques pour les SOI<sub>200</sub> et SOI<sub>50</sub> sont respectivement 8,2 et 32. En considérant les largeurs 200 et 50 nm qui, par analogie, sont représentés par le petit axe  $b$  du sphéroïde, nous pouvons en déduire le grand axe. Nous obtenons  $8,2 \times 200 = 1,64$   $\mu\text{m}$  (pour SOI<sub>200</sub>) et  $32 \times 50 = 1,60$   $\mu\text{m}$  (pour SOI<sub>50</sub>). Les deux valeurs sont quasi identiques, ce qui est normal car chacune d'elles est assimilée à la taille de la tâche laser ; elles sont à comparer au diamètre moyen de la tâche laser, 1,55  $\mu\text{m}$ , sur le domaine spectral d'intérêt. Ces considérations montrent l'excellente adéquation entre les paramètres issus du modèle et ceux de la géométrie réelle des structures.

Ensuite, lorsque nous calculons les facteurs d'exaltation Raman pour le champ local (équation 3-1), nous trouvons 3,0 (pour SOI<sub>200</sub>) et 5,1 (pour SOI<sub>50</sub>). Or, sur la figure 3-2, les rapports d'intensité des pics  $sSi(\perp) / sSi(\parallel)$  sont : égal à 23 (pour SOI<sub>200</sub>) et supérieur à 25 (pour SOI<sub>50</sub>). Ceci nous permet de déduire les valeurs d'exaltation du champ diffusé à partir de l'équation 3-5 ; nous obtenons ainsi  $(23/3^2)^{1/2} \approx 1,6$  (pour SOI<sub>200</sub>) et  $(25/5,1^2)^{1/2} \approx 1,0$  (pour SOI<sub>50</sub>). Ces valeurs montrent que, comme souligné dans la référence [17], les effets de retard du champ brisent la réciprocité entre rayonnements incident et diffusé : l'amplification

(l'exaltation) a lieu majoritairement pour le champ incident. Cette constatation démontre l'origine du comportement résonnant des NL : celui-ci est dû à l'exaltation du champ local interne. De plus, on peut vérifier formellement que, pour les valeurs des paramètres du modèle (résumées dans le tableau 3-2), l'équation 3-1 représentant la réponse du champ incident exhibe qualitativement le même comportement que celui de la réponse globale 3-5 (maximums d'exaltation aux mêmes longueurs d'onde pour les deux structures), alors que le comportement de l'équation 3-4 dérivant le champ diffusé décroît de façon monotone sur la même gamme spectrale.

|                    | <i>Rapport <math>a/b</math></i> | $Q_{inc}$ | $Q_{diff}$ | $Q_{tot}$ |
|--------------------|---------------------------------|-----------|------------|-----------|
| SOI <sub>200</sub> | 8,2                             | 3         | 1,6        | 23        |
| SOI <sub>50</sub>  | 32                              | 5,1       | 1          | $\geq 25$ |

**Tableau 3-2 :** Paramètres géométriques ( $a/b$ ) et facteurs d'exaltation globale ( $Q_{tot}$ ), des champs incident ( $Q_{inc}$ ) et diffusé ( $Q_{diff}$ ), calculés à partir du modèle pour les structures SOI de 200 et 50 nm

Notons qu'un comportement qualitativement similaire a été également observé dans des structures multicouches périodiques à base de silicium poreux formant des microcavités résonantes, placés à des angles d'incidence proches de la résonance [18, 26, 27]. Ceci suggère que les NL sont probablement résonants non seulement avec la longueur d'onde, mais aussi avec l'angle d'incidence (l'angle formé par le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  du champ électrique incident avec la normale à la surface des NL). On peut noter qu'un tel comportement contraste avec le mécanisme typique du SERS. En effet, en SERS, l'amplification des champs incident et diffusé est quasi identique, ce qui n'est pas le cas pour les NL. A cela on peut ajouter que, en SERS, la molécule excitée et la nanoparticule résonante amplifiant le champ représentent deux entités séparées, alors que dans le cas des NL, ce sont ces derniers qui jouent à la fois le rôle d'élément résonant et excité (exalté).

Du point de vue électromagnétique, le modèle analytique des particules sphériques, dans sa formulation classique en régime de diffusion Rayleigh ( $a/\lambda \ll 1$ ,  $a$  étant le rayon de la sphère diffusante), décrit fidèlement la diffusion de Mie résonante, alors que sa version « à champ retardé » [19], tient compte des effets électrodynamiques en dehors de ce régime ( $a/\lambda \approx 0,1$ ). La méthode de simulation numérique, dite de « Différences finies dans le Domaine Temporel », (FDTD, en anglais *Finite Difference Time Domain*), proposée par Kane Yee en

1966 [20], souligne notamment l'importance de prendre en compte les effets de retard lors de l'évaluation de l'exaltation du champ électrique local [21]. Physiquement parlant, la prise en compte du retard revient à considérer la cohérence de phase du champ électrique lorsqu'on excite des structures de dimensions proches de la longueur d'onde. Ceci nous permet de dire que les NL se comportent électromagnétiquement comme des particules diffusantes résonantes dans le visible lorsqu'ils sont excités en incidence oblique. Nous pouvons également conclure que le comportement spectral du pic de résonance dépend non seulement de la forme des NL (du rapport  $a/b$ ), mais également des effets de retard du champ local (du rayon  $r$ ). D'un côté, le pic se décale vers les grandes longueurs d'onde en augmentant le rapport d'aspect. D'un autre, si on « supprime » l'effet du retard en remplaçant le paramètre  $A_r$  par  $A_0$ , dans l'équation 3-5, le pic de résonance « saute » du visible dans le domaine ultraviolet. Par conséquent, dans notre modèle, le décalage du pic de résonance vers la gamme du visible est clairement dû aux effets de retard du champ, représentés par le rayon effectif  $r$ , alors que sa position précise est déterminée par le rapport d'aspect  $a/b$  directement lié à la largeur des NL (à taille de la tâche laser quasi constante). Un autre paramètre, l'azimut de l'échantillon par rapport au plan d'incidence, de même que son rôle dans comportement résonant observé, restent à comprendre.

### 1.3. Modélisation de la réponse en fonction de l'azimut de l'échantillon

Un moyen de mener l'étude de ce paramètre est de tracer l'intensité de chaque pic Raman ( $sSi$  et  $cSi$ ) en fonction de celui-ci, tout en gardant les autres paramètres inchangés. Pour commencer, nous notons que l'amplification du signal observé en incidence oblique est absente en rétrodiffusion normale, ce qui montre que la composante du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  perpendiculaire à la largeur des NL doit être non nulle pour que celles-ci rentrent en résonance avec le champ électrique.

Nous resterons donc en incidence oblique avec les polarisations incidente et diffusée en configurations  $s-s$  (perpendiculaires au plan d'incidence). La figure 3-4 résume le comportement des deux structures (SOI avec NL de 50 nm et 200 nm). Les courbes dans les figures 3-4a, b montrent respectivement l'évolution des intensités des pics  $sSi$  et  $cSi$  en fonction de l'azimut de l'échantillon. Le comportement est, pour le moins, inattendu, car nous observons un changement de période dans les courbes des  $SOI_{200}$  et  $SOI_{50}$  laquelle devient

180° au lieu de 90°, ce qui devrait être le cas pour du Si orienté (001). Afin de comprendre l'origine de cette différence de comportement, il est important de rappeler que l'intensité de diffusion Raman, d'après la règle de sélection, est régie par la règle de sélection fondamentale (équation 1-10 du chapitre I). Une modélisation de l'intensité en fonction de la rotation de l'échantillon peut se faire en modifiant cette équation. Les NL étant orientés suivant la direction [110], les tenseurs Raman des trois modes de vibration excités sont donnés dans le tableau 1-1 du chapitre I.

La rotation de ces tenseurs autour de la normale de l'échantillon traduit le mouvement de rotation des structures. A cela s'ajoute le phénomène d'amplification du signal du fait du comportement résonnant des structures discuté précédemment. Pour en tenir compte, deux tenseurs d'amplification,  $A_i$  et  $A_s$  ont été introduits pour caractériser l'exaltation des champs incident et diffusé respectivement. Ce modèle est analogue à celui permettant la description du phénomène d'exaltation Raman par une nano-sonde métallique ou TERS (en anglais, *Tip enhanced Raman Spectroscopy*) [22]. Dans ce modèle, et notre géométrie de diffusion, les deux tenseurs d'amplification  $A_i$  et  $A_s$  sont diagonaux et s'expriment comme suit :

$$A_i = \begin{bmatrix} a_i & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad A_s = \begin{bmatrix} a_s & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 3-6$$

Les paramètres  $a_i$  et  $a_s$  sont les facteurs d'amplification des champs électriques incident et diffusé. D'après la relation 1-5, l'intensité Raman exaltée provenant des NL devient :

$$I_{sSi} \propto \left| \sum_k \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} T_{rot}(-\theta) A_s R_k A_i T_{rot}(\theta) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right|^2 = |a_i a_s \cos^2 \theta - \sin^2 \theta|^2 \quad 3-7$$

Les tenseurs Raman  $R_k$   $k = \{1, 2, 3\}$ , sont donnés dans le tableau 1-1 pour la direction [110] du cristal alors que  $T_{rot}(\theta)$  est le tenseur de rotation, dans le plan de l'échantillon, d'azimut  $\theta$  (cf. Annexe C). Les courbes dans la figure 3-4a, représentant les ajustements pour les structures SOI<sub>200</sub> (traits pleins noirs) et SOI<sub>50</sub> (tirets noirs) ont été obtenues à partir de l'équation 3-7. Elles montrent un très bon accord entre les mesures et le modèle développé. De ces courbes, nous pouvons extraire le produit des facteurs d'exaltation  $a_i a_s$  qui vaut environ 4,9 pour les deux NL. Le carré de cette valeur est égal à 24 environ ; il correspond bien aux facteurs d'exaltation calculés, à partir de la figure 3-3, via l'équation 3-5 décrivant la

résonnance (23 pour le SOI<sub>200</sub> et 25 pour le SOI<sub>50</sub>). Cette excellente adéquation confirme bien l'applicabilité du modèle du « TERS polarisé » pour décrire phénoménologiquement l'effet d'amplification dans les NL.

Tout comme la figure 3-4a pour le pic *sSi*, la figure 3-4b présente la variation de l'intensité du pic Raman *cSi* (signal issu du substrat) en fonction de l'azimut de l'échantillon pour les deux nanostructures. En principe, pour un cristal cubique non contraint orienté (001) tourné autour de la normale à l'azimut  $\theta$ , avec des champs électriques incident et diffusé en configuration *s-s*, l'intensité Raman, d'après la règle de sélection, est proportionnelle au carré du cosinus de deux fois l'azimut (équation 3-8). L'intensité est périodique, de période 90°, ce qui n'est pas le cas des deux structures en NL.

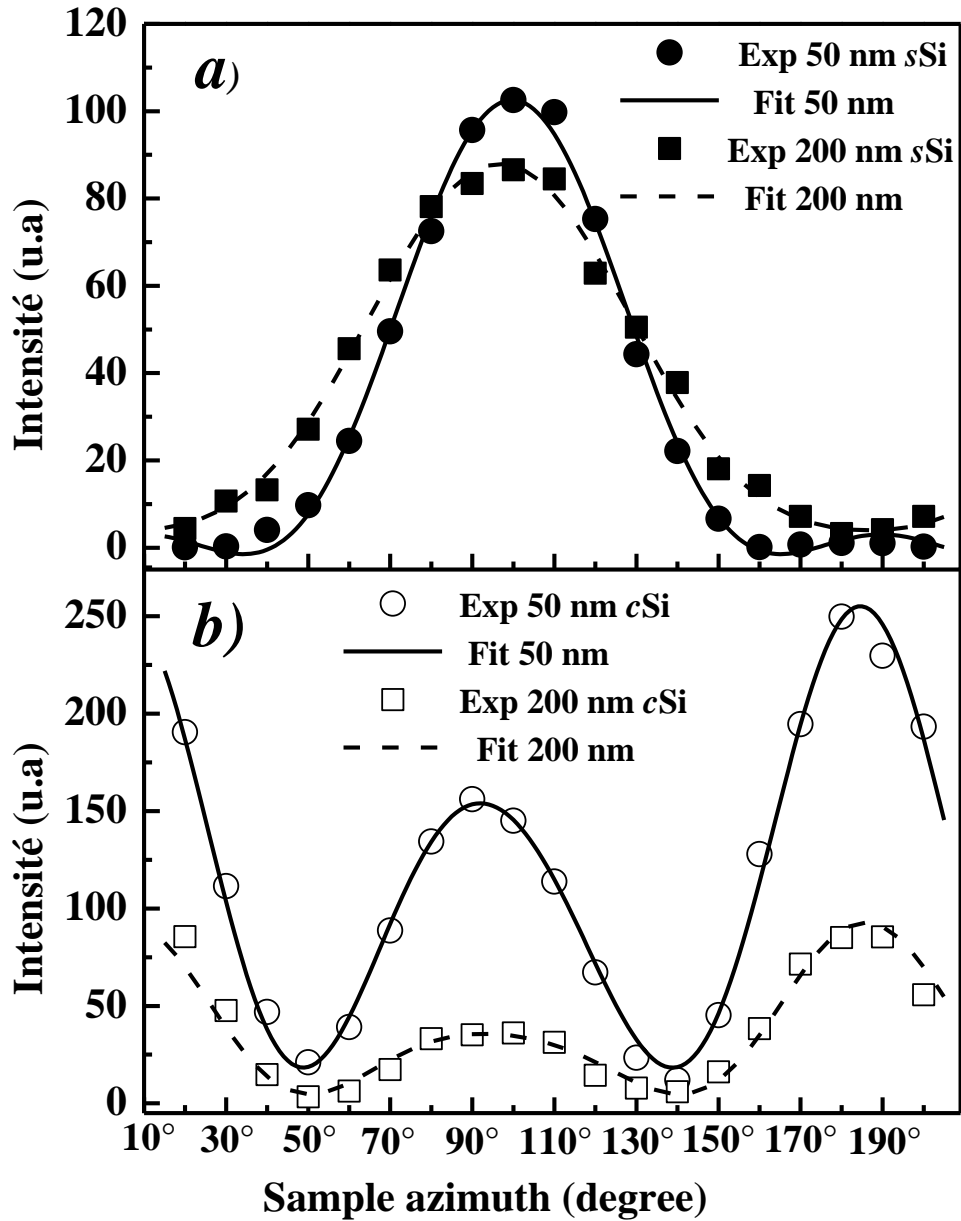
$$I_{cSi} \propto \cos^2 2\theta \quad 3-8$$

Ce changement de périodicité observée dans les échantillons à motifs peut s'expliquer aisément par l'effet « polariseur à grille » joué par les NL à l'égard du substrat. En effet, lorsque le laser est focalisé sur l'échantillon nanostructuré, une partie du faisceau est réfléchi par les NL et donc, n'atteint pas le substrat, tandis qu'une autre traverse l'espace entre les NL pour exciter les couches inférieures (SiO<sub>2</sub> et *cSi*). La réflexion est maximale lorsque la polarisation du faisceau incident est parallèle aux NL et minimale dans le cas opposé. La considération de cet effet d'écrantage se traduit par une modification de l'équation 3-8 qui devient :

$$I_{cSi} \propto (1 - c \cos^2 \theta) \cos^2 2\theta + I_0 \quad 3-9$$

Les termes ajoutés  $(1 - c \cos^2 \theta)$  et  $I_0$  tiennent compte, respectivement, des « pertes » d'excitation dues à la réflexion du laser sur les NL et des « résidus » des deux modes optiques transverses TO<sub>1</sub> et TO<sub>2</sub> minoritairement excités par rapport au mode longitudinal LO. Le paramètre  $c$  correspond au facteur d'écrantage et précède « la loi de Malus » décrivant la dépendance supplémentaire par rapport à l'azimut  $\theta$  du fait de l'effet « polariseur à grille ». Les ajustements des réponses des deux structures (50 et 200 nm), obtenus à partir de l'équation 3-9 et affichés sur la figure 3-4b, montrent une fois de plus un très bon accord entre les mesures et le modèle développé. Ce dernier révèle un effet d'écrantage plus prononcé dans les NL de 200 nm par rapport à ceux de 50 nm car la différence relative d'intensités pour les NL de 200 nm,  $(I - I_{90^\circ} / I_0)_{200nm}$ , est supérieure à  $(I - I_{90^\circ} / I_0)_{50nm}$ . Cette différence de comportement est attribuable aux différentes longueurs d'onde utilisées pour la caractérisation

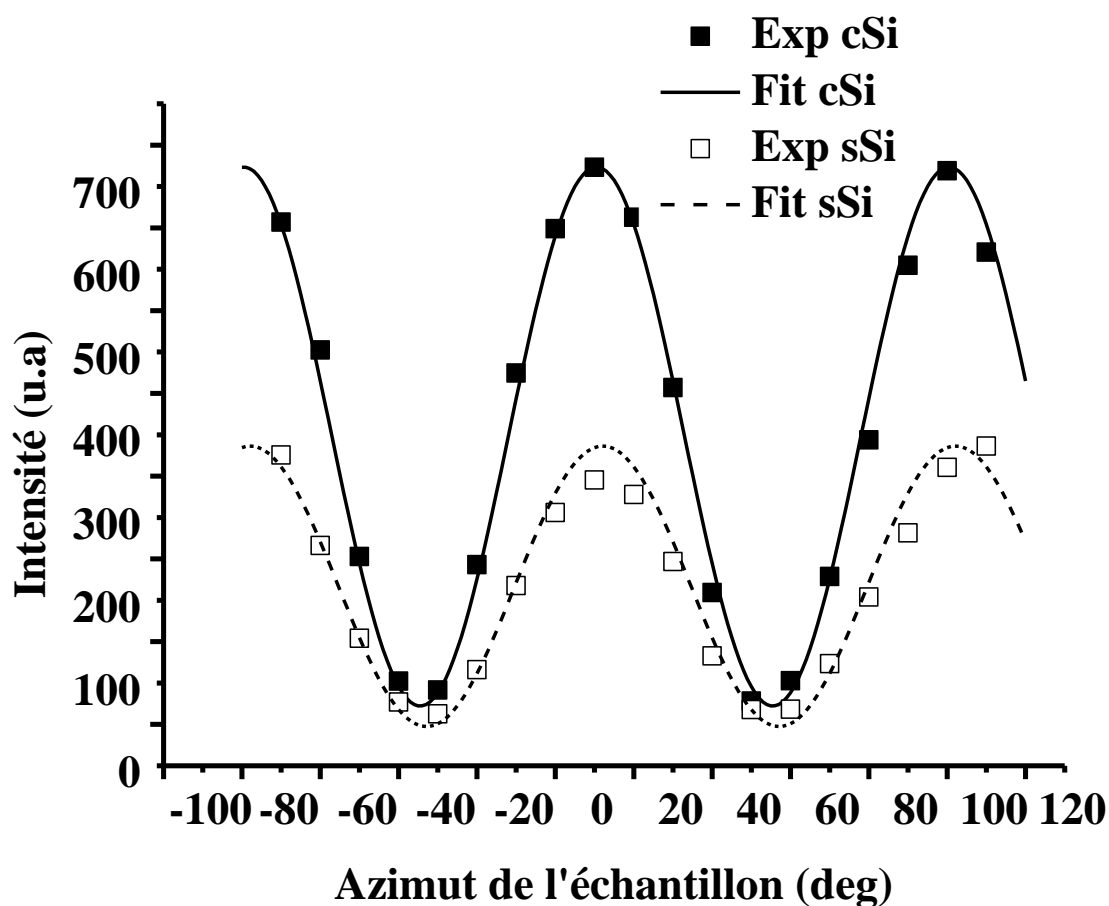
des deux structures, car la partie imaginaire de la fonction diélectrique du Si est plus grande à 458 nm qu'à 514 nm [23]. Ainsi, les NL de 200 nm, illuminés par une radiation à 458 nm, se comportent comme un polariseur à grille plus efficace que celles de 50 nm à la longueur d'onde 514 nm.



**Figure 3-4 :** Intensités du signal Raman des pics sSi, a), et cSi, b), en fonction de l'azimut de l'échantillon dans la configuration  $\perp$  pour les structures  $SOI_{200}$  (à 458 nm),  $SOI_{50}$  (à 514.5 nm).



Afin de confirmer les résultats présentés ci-dessus, nous avons réalisé la même étude sur une structure SOI non gravée, appelée « pleine plaque ». La figure 3-5 montre les variations des intensités des pics  $cSi$  et  $sSi$  en fonction de l'azimut de l'échantillon. A l'inverse des cas précédents, ces deux courbes ont une périodicité de  $90^\circ$ . Elles obéissent donc bien à la règle de sélection Raman « classique », donnée par l'équation 3-8. Cette équation, utilisée pour approcher nos mesures (courbes en traits plein et tiret sur la figure 3-5), présente un excellent accord aussi bien pour la couche  $sSi$  contrainte que pour le substrat  $cSi$  (non contraint). Ceci est à l'unisson avec l'absence du comportement résonant pour la structure « pleine plaque » comparée à celles à motifs. Il n'y a non plus d'effet d'écrantage, grâce encore à l'absence de motifs : formellement, l'équation 3-9 devient l'équation 3-8 pour  $c = 0$ . En tant que pas suivant dans la caractérisation des structures à NL, nous avons calculé le tenseur des contraintes dans le plan pour ces deux échantillons.



**Figure 3-5 :** Intensités du signal Raman des pics  $sSi$ , et  $cSi$  en fonction de l'azimut de l'échantillon dans la configuration  $\perp$  pour la structure SOI « pleine plaque », à la longueur d'onde 633 nm.

#### 1.4. Détermination du tenseur des contraintes pour les deux structures.

Après la compréhension et la modélisation des effets de résonance observés dans les deux structures à NL, notre étude va maintenant se concentrer sur la détermination de leurs tenseurs des contraintes. Rappelons que les structures de type SOI sont, en général, intentionnellement contraintes dans le but d'augmenter la mobilité des porteurs dans les dispositifs électroniques [4]. Une quantification de l'état de contrainte dans de telles structures devient indispensable pour une maîtrise parfaite du procédé de fabrication du dispositif. Les contraintes à mesurer sont dans le plan contenant les NL et orientées suivant celles-ci, d'où la forme diagonale du tenseur des contraintes :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 3-10$$

Ce tenseur possède deux composants non nulles,  $\sigma_{11}$ , parallèle à direction longitudinale des NL, et  $\sigma_{22}$ , perpendiculaire à celle-ci. A partir de ce tenseur, nous pouvons calculer le tenseur des déformations via la loi de Hooke (cf. chapitre I).

$$\vec{\varepsilon} = [S] \vec{\sigma} \quad 3-11$$

Le tenseur  $[S]$  est appelé tenseur de rigidité ;  $\vec{\varepsilon}$  et  $\vec{\sigma}$  sont respectivement les vecteurs de déformation et de contrainte, de 6 composants chacun ; leurs expressions explicites sont données dans le chapitre I. Dans une structure contrainte, il y a modification des fréquences des trois modes optiques de vibration excités. Les valeurs propres, obtenues à partir de l'équation séculaire (équation 1-8 du chapitre I) sont directement liées aux fréquences modifiées des trois phonons par la relation [24]

$$\omega_j^2 = \omega_0^2 + \lambda_j \quad 3-12$$

Le paramètre  $\lambda_j$  (avec  $j = \{1, 2, 3\}$ ) est la valeur propre du phonon  $j$ ,  $\omega_0$  est la fréquence du matériau non contraint (silicium non contraint, dans notre cas) et  $\omega_j$  est la fréquence modifiée du phonon  $j$ . Ainsi, une modification de l'état des contraintes va se traduire par un déplacement de la fréquence des phonons excités par rapport la fréquence  $\omega_0$ . La résolution de

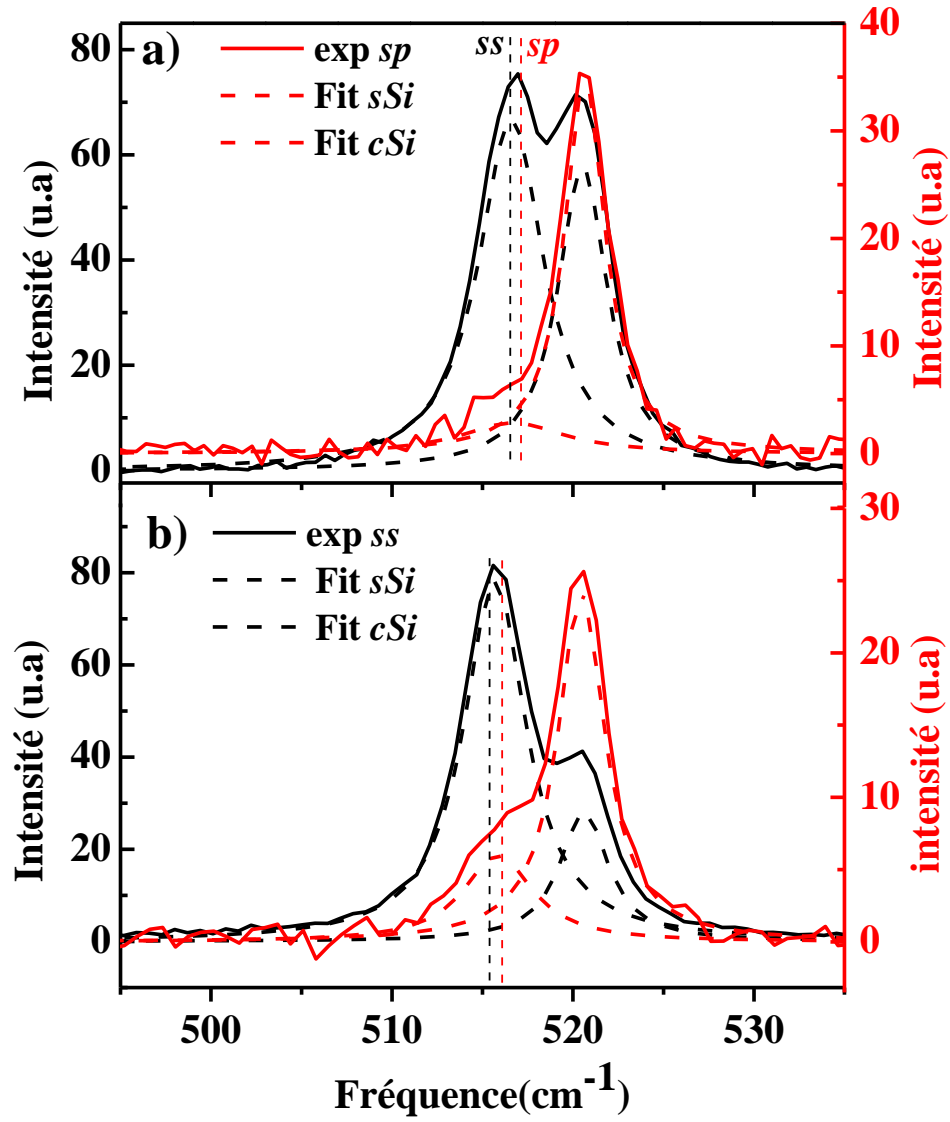
l'équation séculaire (équation 1-8), en considérant les équations 3-10 et 3-11, donne pour les valeurs propres :

$$\lambda_{1(2)} = \frac{1}{2} \{ [p(S_{11} + S_{12}) + q(S_{11} + 3S_{12})](\sigma_{11} + \sigma_{22}) \pm (p - q)(S_{11} - S_{12})(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \} \quad 3-13A$$

$$\lambda_3 = [pS_{12} + q(S_{11} + S_{12})](\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad 3-13B$$

Les relations 3-13A et 3-13B montrent que les valeurs propres d'indice 1 et 2 correspondant aux modes transverses  $TO_1$  et  $TO_2$  dépendent de la somme et de la différence des deux composantes non nulles,  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$ , du tenseur des contraintes. (Il est à noter que ces deux modes ne sont observables qu'en incidence oblique ; ils sont donc interdits en rétrodiffusion normale, la configuration la plus répandue expérimentalement.) En revanche, la troisième valeur propre dépend uniquement de la somme de  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$ . Ainsi, une évaluation expérimentale de ces composantes passe par la mesure de la somme et de la différence de ces composantes. La somme, liée au phonon LO majoritairement excité, est calculée à partir de la mesure de la fréquence  $\omega_3$  qui s'obtient lorsque les polarisations des rayonnements incident et diffusé sont en configuration  $s$ - $s$  (toutes deux parallèles à la direction  $[110]$ , donc aux NL). En revanche, la fréquence  $\omega_1$  du mode transverse  $TO_1$  est observable en configuration  $s$ - $p$  qui, par ailleurs, minimise l'intensité du phonon LO (l'« interdit »). Les spectres Raman montrés dans la figure 3-6 ont été obtenus dans ces deux configurations, pour chacune des deux nanostructures,  $SOI_{50}$ , fig. 3-6a, et  $SOI_{200}$ , fig. 3-6b. Sur cette figure, nous constatons que, pour les deux structures, la fréquence du pic Raman  $cSi$  provenant du substrat est centrée autour de  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  quelle que soit la configuration de polarisation utilisée ( $s$ - $s$  ou  $s$ - $p$ ).

Cette absence de modification de la fréquence confirme le fait que le substrat Si est non contraint. La position fixe de ce pic représente donc le paramètre  $\omega_0$  dans notre modèle. Pour ce qui est des réponses des NL, représentées par l'épaulement  $sSi$ , nous observons un faible décalage en fréquence, de  $515,5 \text{ cm}^{-1}$  à  $516 \text{ cm}^{-1}$ , pour la  $SOI_{200}$  lorsque nous passons de la configuration  $s$ - $s$  à  $s$ - $p$ , puis de  $516,5 \text{ cm}^{-1}$  à  $516,7 \text{ cm}^{-1}$  pour la  $SOI_{50}$ , au même changement de configuration. Il convient de préciser que chaque valeur donnée ci-dessus est une moyenne obtenue sur 10 mesures consécutives, du fait de la faible réponse des NL en configuration  $s$ - $p$ . L'usage des équations 3-13A et 3-13B nous permet ensuite d'accéder aux composantes  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  du tenseur des contraintes.



**Figure 3-6 :** Spectres Raman des structures  $SOI_{50}$ , a), et  $SOI_{200}$ , b), pour deux configurations de polarisation. Les courbes en noir (resp. en rouge) sont les mesures et les ajustements obtenus avec les polarisations incidente et diffusée en s-s (resp. s-p).

Le tableau 3-3 résume l'ensemble des résultats. Il met en évidence la présence d'une contrainte biaxiale pour les deux structures. Les valeurs des potentiels de déformation des phonons, utilisées dans les calculs (pour le Si), sont  $p = -1,85\omega_0^2$ ,  $q = -2,31\omega_0^2$  et  $r = -0,71\omega_0^2$  [24, 25], tandis que  $S_{11} = 7,68 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $S_{12} = -2,14 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  et  $S_{44} = 12,7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  représentent les valeurs des composantes du tenseur de rigidité [S]. De ces paramètres et des équations 3-13A et B, nous avons calculé  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  à partir des fréquences respectives  $\omega_1$  et  $\omega_3$ . Ces résultats nous permettent de conclure que plus les NL sont larges, plus ils sont contraints dans la direction transversale ; en revanche, les valeurs de la contrainte

longitudinale sont pratiquement identiques. Ainsi, le rapport des composantes  $\sigma_{22}/\sigma_{11}$  révèle une « tendance uniaxiale » plus prononcée chez les NL de 50 nm par rapport à celles de 200 nm. Ce résultat est physiquement compréhensible car l'anisotropie de la contrainte dépend fortement de la géométrie de la structure [2] : elle est d'autant plus uniaxiale que la structure est fine en largeur et « semi-infinie » en longueur ; à l'inverse, la « pleine plaque » se caractérise par une contrainte parfaitement biaxiale (appelée encore « bisotrope »),  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ .

|                    | $\omega_1$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\omega_3$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\sigma_{22}$ (MPa) | $\sigma_{11}$ (MPa) | $\sigma_{22}/\sigma_{11}$ (%) |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| SOI <sub>200</sub> | 516                            | 515,5                          | 860                 | 1300                | 66,1                          |
| SOI <sub>50</sub>  | 516,7                          | 516                            | 490                 | 1250                | 39,2                          |

**Tableau 3-3 :** Valeurs des fréquences des modes LO ( $\omega_3$ ) et TO1 ( $\omega_1$ ), ainsi que les composantes du tenseur des contraintes pour les deux nanostructures.

Ces mêmes structures ont été caractérisées au préalable par la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD, *grazing incidence x-ray diffraction* en anglais) pour la détermination du tenseur des contraintes. Dans le tableau 3-4 sont présentés, à côté des nôtres, les résultats fournis par cette technique. Ils montrent un accord satisfaisant entre les deux méthodes expérimentales, au regard des valeurs des rapports des composantes entre techniques. Ces rapports sont proches de l'unité, quoi que systématiquement inférieurs, excepté celui de la composante transversale, sensiblement inférieur à un (0,86).

|                    | SRP (MPa)                           |   | DRX (MPa)                           |   | SRP / DRX (%)    |                      |
|--------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|---|------------------|----------------------|
|                    | $\sigma_{\perp} \equiv \sigma_{22}$ | $\sigma_{\parallel} \equiv \sigma_{11}$ | $\sigma_{\perp} \equiv \sigma_{22}$ | $\sigma_{\parallel} \equiv \sigma_{11}$ | $\sigma_{\perp}$ | $\sigma_{\parallel}$ |
| SOI <sub>200</sub> | 860                                 | 1300                                    | 1000                                | 1360                                    | 86               | 95,6                 |
| SOI <sub>50</sub>  | 490                                 | 1250                                    | 530                                 | 1350                                    | 92,4             | 92,6                 |

**Tableau 3-4 :** Comparaison entre les valeurs des composantes du tenseur des contraintes obtenues par les méthodes de diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman polarisée (SRP) pour les deux nanostructures.

Les valeurs systématiquement plus élevées fournies par la GIXRD peuvent être expliquées qualitativement par la différente façon de mesures des contraintes par cette technique. En

effet, la GIXRD utilise la réflexion d'un faisceau collimaté de rayons X qui sonde la moyenne des distances interatomiques entre plans atomiques équivalents perpendiculaires au faisceau, alors que la spectroscopie Raman polarisée emploie un faisceau de lumière monochromatique pour une détection en volume (limitée par la profondeur de pénétration) du matériau. La première technique effectue donc une moyenne 2D, alors que la deuxième, une moyenne 3D : à autres conditions égales, les valeurs fournies par la première méthode seront systématiquement supérieures à celles de la seconde. Quant à l'origine de la valeur « anormalement » basse de la composante transversale, déterminée par spectroscopie Raman, elle sera expliquée dans la section 1,6.

### 1.5. Distribution de la contrainte à travers les NL

La répartition théorique de la contrainte dans les couches minces, de même dans des nanolignes et nanofils, a été longuement étudiée tant de façon analytique que numérique [55]. Qualitativement, dans des NL obtenues par gravure chimique à partir d'une structure « pleine plaque » préalablement contrainte, la contrainte s'avère plus faible suivant la petite dimension (la largeur) et reste pratiquement inchangée le long des lignes ; de plus, sa valeur dépend de l'épaisseur de la couche initiale. Pour décrire l'effet de relaxation de la contrainte suivant la petite dimension, le modèle analytique de Hu [56] est généralement utilisé. Parallèlement, Fischer et Richter [57], puis Atkinson [58], ont décrit analytiquement la dépendance de la contrainte transversale  $\sigma_{\perp}$  d'une NL de largeur  $w$  et d'épaisseur  $d$  à partir du modèle de Hu. Cette dépendance est donnée par l'expression suivante ( $y$  étant la coordonnée « transversale ») :

$$\frac{\sigma_{\perp}(y)}{\sigma_0} = 1 - \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{2K}{\pi}} \frac{y}{d}\right) + \exp\left(-\sqrt{\frac{2K}{\pi}} \frac{w-y}{d}\right)}{1 + \exp\left(-\sqrt{\frac{2K}{\pi}} \frac{w}{d}\right)} \quad \text{avec } 0 \leq y \leq w \quad 3-14$$

Les paramètres  $\sigma_0$  et  $K$  sont respectivement la contrainte initiale issue de la structure « pleine plaque » et un coefficient caractérisant de l'interface couche contrainte-substrat. Ce dernier dépend des modules de Young de la couche contrainte dont sont issues les NL,  $E_c$  et du substrat,  $E_{Sub}$ , et des leurs coefficients de Poisson respectifs,  $\mu_c$  et  $\mu_{Sub}$ , par la relation :

$$K = \frac{E_{Sub}(1 - \mu_c^2)}{E_c(1 - \mu_{Sub}^2)} \quad 3-15$$

Dans notre cas, la couche contrainte est en silicium, alors que le substrat « virtuel » utilisé pour contraindre la structure « pleine plaque » est à base de l'alliage  $\text{Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}$ . La valeur du coefficient  $K$ , obtenue théoriquement et expérimentalement sur ce type d'interface, est égale 1,25 [57] et sera utilisée dans tous les calculs postérieurs. Dans la pratique, les deux techniques de caractérisation employées, spectroscopie Raman et diffraction de rayons X, sondent les structures avec des tâches largement supérieures à la largeur des NL. Par conséquent, c'est la moyenne du profil transversal de la contrainte  $\langle \sigma_{\perp} \rangle$ , et non pas le profil lui-même, qui est sondée expérimentalement. Moyennée entre 0 et  $w$ , l'équation 3-14 devient :

$$\frac{\langle \sigma_{\perp} \rangle}{\sigma_0} = 1 - \frac{4}{a^2} \frac{1 - (1+a)e^{-a}}{1 + e^{-a}} \quad \text{avec } a = \sqrt{\frac{2K}{\pi}} \frac{w}{d} \quad 3-16$$

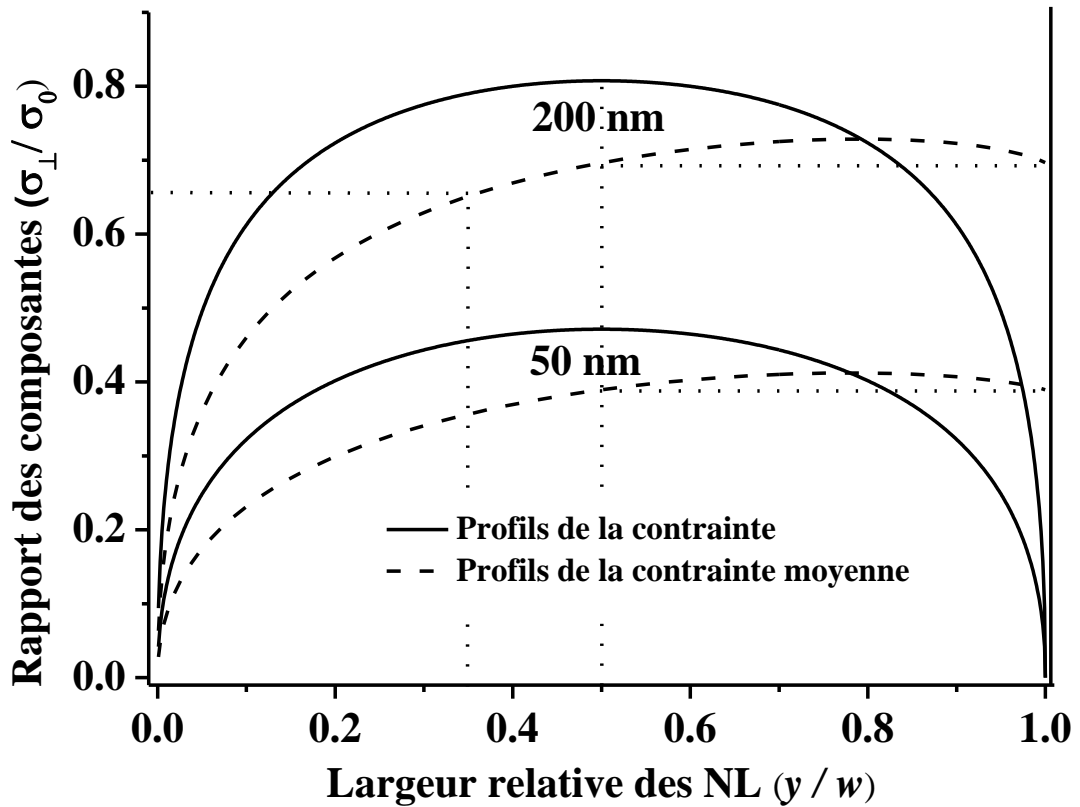
Cependant, dans certains cas que nous verrons par la suite, la composante  $\sigma_{\perp}(y)$  peut être seulement partiellement moyennée entre 0 et  $y \leq w$ . L'expression de la moyenne partielle du profil transversal devient alors

$$\frac{\langle \sigma_{\perp} \rangle(y)}{\sigma_0} = 1 - \frac{w}{y} \frac{2}{a^2} \frac{1 - (1+a)e^{-a} - [1 + b(y)]e^{-b(y)} + [1 + c(y)]e^{-c(y)}}{1 + e^{-a}} \quad 3-17$$

avec  $b(y) = a\sqrt{\frac{y}{w}}$  et  $c(y) = a\sqrt{1 - \frac{y}{w}}$

Nous pouvons vérifier aisément que  $\langle \sigma_{\perp} \rangle(w) = \langle \sigma_{\perp} \rangle$ . La figure 3-7 présente l'évolution de la contrainte  $\sigma_{\perp}(y')$ , normalisée par rapport à  $\sigma_0$ , suivant la direction perpendiculaire à la longueur des NL, ainsi que sa moyenne partielle  $\langle \sigma_{\perp} \rangle(y')$ , en fonction de la largeur relative  $y' = y / w$  pour les  $\text{SOI}_{50}$  et  $\text{SOI}_{200}$ . Les profils de  $\sigma_{\perp}(y')$  se révèlent symétriques et leurs valeurs tendent vers zéro aux extrémités des NL. Les valeurs de la contrainte sont plus faibles comparées à celles que l'on obtient sur une structure « pleine plaque », représentée dans le modèle par le paramètre  $\sigma_0$ . Cela signifie que la composante transversale  $\sigma_{\perp}$  est inférieure à la composante longitudinale (ou parallèle,  $\sigma_{//}$ ), cette dernière étant égale à  $\sigma_0$  pour des NL « semi-infinies » (dont la longueur est largement supérieure à leur largeur, dans la pratique). La faible valeur maximale de la contrainte pour les NL de 50 nm, comparée à celle de 200

nm, indique également une relaxation de l'effort avec la diminution de la largeur des NL. Par ailleurs, les valeurs du rapport  $\sigma_{22}/\sigma_{11}$  obtenues expérimentalement pour les deux structures respectives 50 et 200 nm, sont égales à 0,39 et 0,66 (cf. tableau 3-3) ; ces mêmes rapports, calculés à partir de  $\langle \sigma_{\perp} \rangle / \sigma_0$  et les expressions ci-dessus, ont respectivement pour valeurs 0,39 et 0,72. Alors que l'accord avec le modèle mécanique est parfait pour les NL de 50 nm, il n'en va pas de même pour les NL de 200 nm. L'origine de la plus faible valeur de la composante  $\sigma_{\perp}$ , fournie par la spectroscopie Raman sur les NL de 200 nm, en comparaison avec les prédictions du modèle, de même qu'avec celle issue de la méthode de diffraction en rayons X (cf. tableau 3-4), s'avère relativement subtile.



**Figure 3-7 :** Profils de la contrainte (traits pleins) et de la moyenne partielle de la contrainte (pointillés) transversale relative en fonction de la largeur relative des nanolignes (50 et 200 nm).

Le point de départ de sa compréhension est donné par les intensités  $I_{jab}$  des trois les modes de vibration  $j$  excités dans les NL pour une configuration  $ab$  de polarisation incidente-diffusée donnée ( $a, b = s, p$ ) :



$$I_{1sp} = a_i^2 \sin^2 \varphi_0, \quad I_{2sp} = I_{3sp} = 0 \quad 3-18A$$

$$I_{1ss} = I_{2ss} = 0, \quad I_{3ss} = a_i^2 a_s^2 \quad 3-18B$$

Ces relations montrent l'excitation effective des modes  $TO_1$  et LO. Rappelons que le premier est généralement interdit en rétrodiffusion normale, tandis que le second y est majoritairement présent. Nos mesures ayant été réalisées en configuration de rétrodiffusion oblique ( $\varphi_0 \neq 0$ ), le phonon  $TO_1$ , excité en configuration  $s$ - $p$  et relié à la composante  $\sigma_{\perp}$  du tenseur des contraintes, devient « observable ».

Afin d'appréhender quantitativement les phénomènes physiques mis en jeu du fait de la configuration en incidence oblique utilisée pour l'évaluation de la composante  $\sigma_{\perp}$ , des considérations géométriques sur les NL doivent être pris en compte.

#### 1.6. Lien entre la géométrie des NL et la mesure des contraintes par effet Raman.

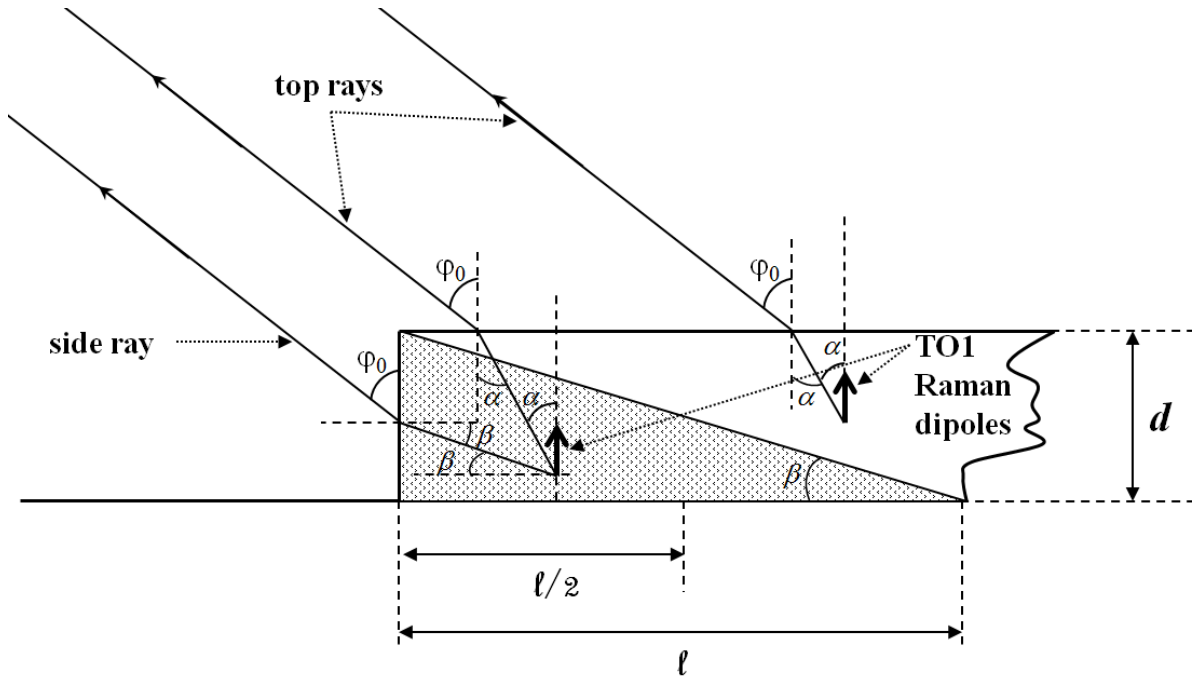
L'effet Raman, dans sa modélisation physique, se caractérise par une modulation du moment dipolaire de l'atome (du réseau atomique, de la molécule) sous l'action du champ électrique exciteur, suivie d'une réémission de rayonnement dipolaire constituant la diffusion (cf. chapitre I). Une étude de la répartition des rayons de lumière diffusée, émis par les dipôles Raman du mode  $TO_1$ , permet de mettre en évidence des effets directement liés à la géométrie des nanostructures. Ainsi, il s'en suit de la forme particulière des tenseurs Raman que les dipôles du mode  $TO_1$ , excités par un champ électrique polarisé en  $s$  (donc, parallèle aux NL), sont dirigés suivant la normale à la surface. En vertu du diagramme d'émission dipolaire, l'intensité émise par ces dipôles est proportionnelle à  $\cos^2 \theta$ ,  $\theta$  étant l'angle formé par le plan normal au dipôle et celui de la direction de détection. La figure 3-8 illustre les aspects géométriques du processus de diffusion, en incidence oblique, à travers les faces latérale et supérieure d'une NL. Sur cette figure, les flèches en trait gras représentent des dipôles Raman du mode  $TO_1$ . Nous pouvons voir que, ces deux dipôles appartenant à deux zones distinctes (supérieure et latérale) du NL, présentent des chemins optiques différents pour leurs rayons diffusés respectifs. En effet, en considérant la loi de réfraction de Snell-Descartes (rappelée en Annexe B), nous constatons que la lumière diffusée émise par la face supérieure est préalablement réfractée à un angle  $\alpha$  tandis que, à travers la face latérale, la

réfraction se fait à un angle  $\beta$  différent. Ainsi, les dipôles appartenant à la zone supérieure émettent uniquement à travers la face supérieure, alors que ceux appartenant à la zone latérale, en gris sur la figure, émettent à la fois à travers les faces supérieure et latérale.

A partir des notations géométriques sur la figure 3-8 et la loi du rayonnement dipolaire, on peut calculer le rapport des intensités  $I_{sup}$  et  $I_{lat}$  des rayons diffusés à travers les faces supérieure et latérale,

$$\frac{I_{sup}}{I_{lat}} = \frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \beta} = \frac{\sin^2 \varphi_0}{n^2 - \cos^2 \varphi_0} \approx \frac{\sin^2 \varphi_0}{n^2} \quad 3-19$$

où les deux seuls paramètres sont  $n$ , l'indice de réfraction du silicium et  $\varphi_0$ , l'angle d'incidence. Le premier paramètre, dépendant de la longueur d'onde d'excitation, vaut 4,594 à 458 nm pour le silicium [59], alors que le second est égal à  $55^\circ$ , valeur déterminée expérimentalement sur notre instrument. Cela donne un rapport d'intensités de 0,0355. Ce résultat montre que plus de 96,4 % du signal détecté provient de la zone latérale des NL (c.-à-d., du volume correspondant à la section triangulaire en gris sur la figure 3-8).



**Figure 3-8 :** Rayons lumineux « latéraux » et « supérieurs » émis par les dipôles Raman du mode de vibration  $TO_1$  (flèches pleines) dans un NL d'épaisseur  $d$

En d'autres termes, la contribution des dipôles Raman appartenant à la zone supérieure peut être négligée et la réponse Raman de toute la NL peut être assimilée à celle issue seulement par sa face latérale. Pour la longueur  $l$  de l'hypoténuse du triangle, en gris sur la figure, constituant la région de diffusion efficace, on peut écrire :

$$l = \frac{d}{\tan \beta} = \frac{d \sqrt{n^2 - \cos^2 \varphi_0}}{\cos \varphi_0} \approx \frac{n d}{\cos \varphi_0} \quad 3-20$$

Avec une épaisseur  $d = 15$  nm pour les NL et les valeurs de  $n$  et  $\varphi_0$  citées plus haut,  $l$  vaut 138 nm. En d'autres termes, pour les NL de 200 nm, seulement une partie, attenante à la face latérale, de largeur  $l / 2 = 69$  nm est sondée effectivement, si on suppose la zone de section triangulaire de côté  $l$  équivalente à une zone de section rectangulaire de largeur  $l / 2$ . Par ailleurs, à partir de la figure 3-7, on détermine aisément que le rapport  $\langle \sigma_{\perp} \rangle(y') / \sigma_0$  pour la moyenne partielle de la contrainte latérale vaut 0.66 (valeur du rapport  $\sigma_{22} / \sigma_{11}$  expérimental pour les NL de 200 nm) pour une distance relative  $y' = 0,327$ . Ceci correspond à une largeur effective de la zone sondée égale à  $w' = y' w = 71$  nm, ce qui est en parfaite adéquation avec la valeur (69 nm) déduite des considérations géométriques précédentes. Cet accord justifie bien l'origine de la différence des valeurs des contraintes transversales sur les NL de 200 nm déterminées par les techniques de la spectroscopie Raman et la diffusion de rayons X. D'autre part, le « problème » ne se pose pas pour les NL de 50 nm : leur largeur est inférieure à la largeur « critique » et leur réponse Raman provient de l'intégralité de la structure ; en conséquence, les valeurs des contraintes fournies par les deux techniques de caractérisation coïncident (mis à part le faible écart systématique discuté au paragraphe précédent).

Après l'étude menée sur les deux nanostructures SOI, nous nous sommes intéressés à d'autres matériaux semi-conducteurs, plus absorbants que le silicium, formant des structures de formes et de dimensions différentes. C'est le germanium contraint, sous forme de microfils et microdisques, qui fera dorénavant l'objet de notre présentation.

## 2. Structures en germanium.

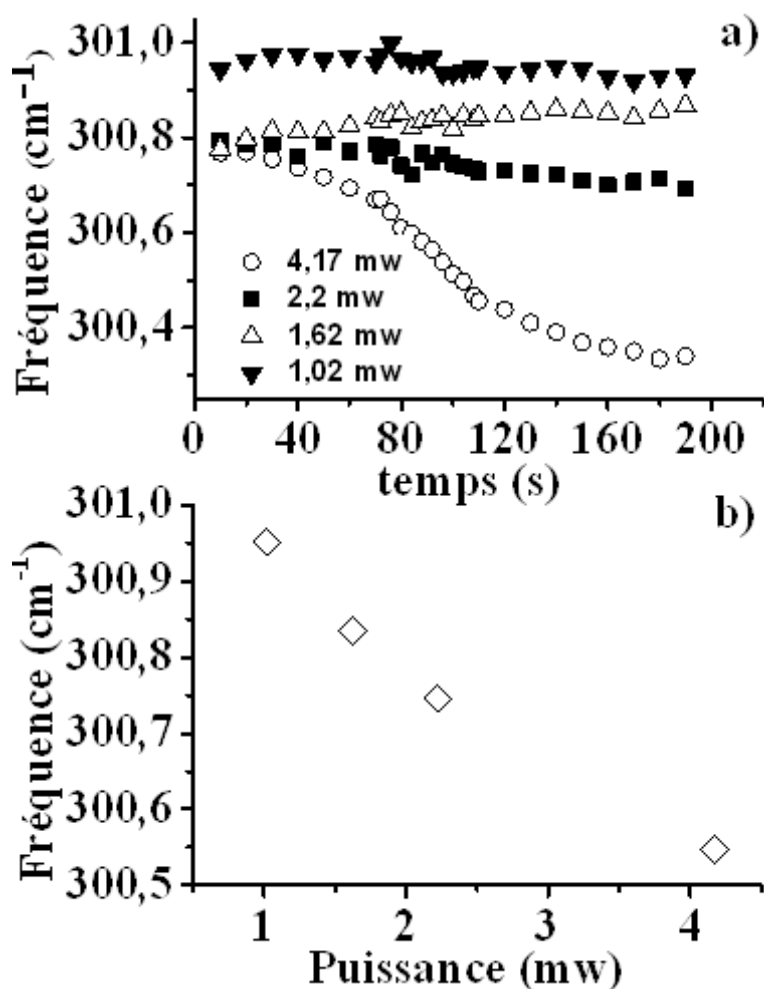
Possédant, tout comme le silicium, des propriétés électroniques intéressantes, le germanium est souvent utilisé pour former des alliages avec le silicium dans le but de concevoir des structures contraintes du fait du désaccord de maille entre les deux semi-

conducteurs. Dans ce cas, la contrainte générée va dépendre de la concentration de germanium dans l'alliage et, généralement, permettra d'augmenter la mobilité des porteurs dans les transistors à effet de champ, par exemple. Il a été également démontré expérimentalement que le germanium peut être aussi un bon candidat pour la création des mémoires non volatiles [28], grâce à son implication dans des phénomènes de charge et de décharge caractéristiques d'un système capacitif. Dans une troisième optique d'applications, des études récentes viennent également de montrer qu'il est tout à fait possible de créer une émission stimulée (ou effet laser) à partir de ce matériau autour de 2000 nm lorsqu'on le contraint intentionnellement en tension [29, 30]. De ce fait, il s'avère indispensable de pouvoir évaluer expérimentalement l'état des contraintes dans le matériau pour les différentes applications citées ci-dessus. Dans cette section, nous allons nous intéresser spécifiquement à deux structures : la première est un micro-fil de germanium (dénnoté MF), préalablement contraint par du nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et déposé ensuite sur de l'arséniure de gallium (GaAs) ; la deuxième est un micro-disque de Ge déposé, lui aussi, sur un substrat de GaAs. Les deux échantillons proviennent de l'IEF (Institut d'Electronique Fondamentale - Orsay).

## 2.1 Etude des effets thermiques.

Avant de débiter une étude Raman des MF, nous avons identifié les problèmes potentiels liés à des effets thermiques. En effet, comme nous l'avons souligné au chapitre I, le germanium est plus absorbant que le silicium dans le visible. Ceci a pour conséquence une forte absorption de la lumière excitatrice du laser pouvant engendrer une élévation locale de la température. Or, une augmentation de celle-ci, tout comme la présence de contraintes, se traduit par un décalage de la fréquence de vibration du pic du phonon optique Raman. Il serait donc judicieux de mener une étude préliminaire afin de déterminer la puissance du laser adéquate pour laquelle il y a une quasi-absence de variation de température dans la structure sondée. La méthodologie adoptée pour cela est de faire varier la puissance du laser en une position fixe de l'échantillon et de déterminer précisément la position du phonon optique, en prenant comme référence la fréquence de vibration du germanium non contraint qui se situe autour de  $301 \text{ cm}^{-1}$ . En fonction du temps, et suivant la valeur de la puissance du laser appliquée, il se produit des dérives en fréquence, dues aux effets thermiques.

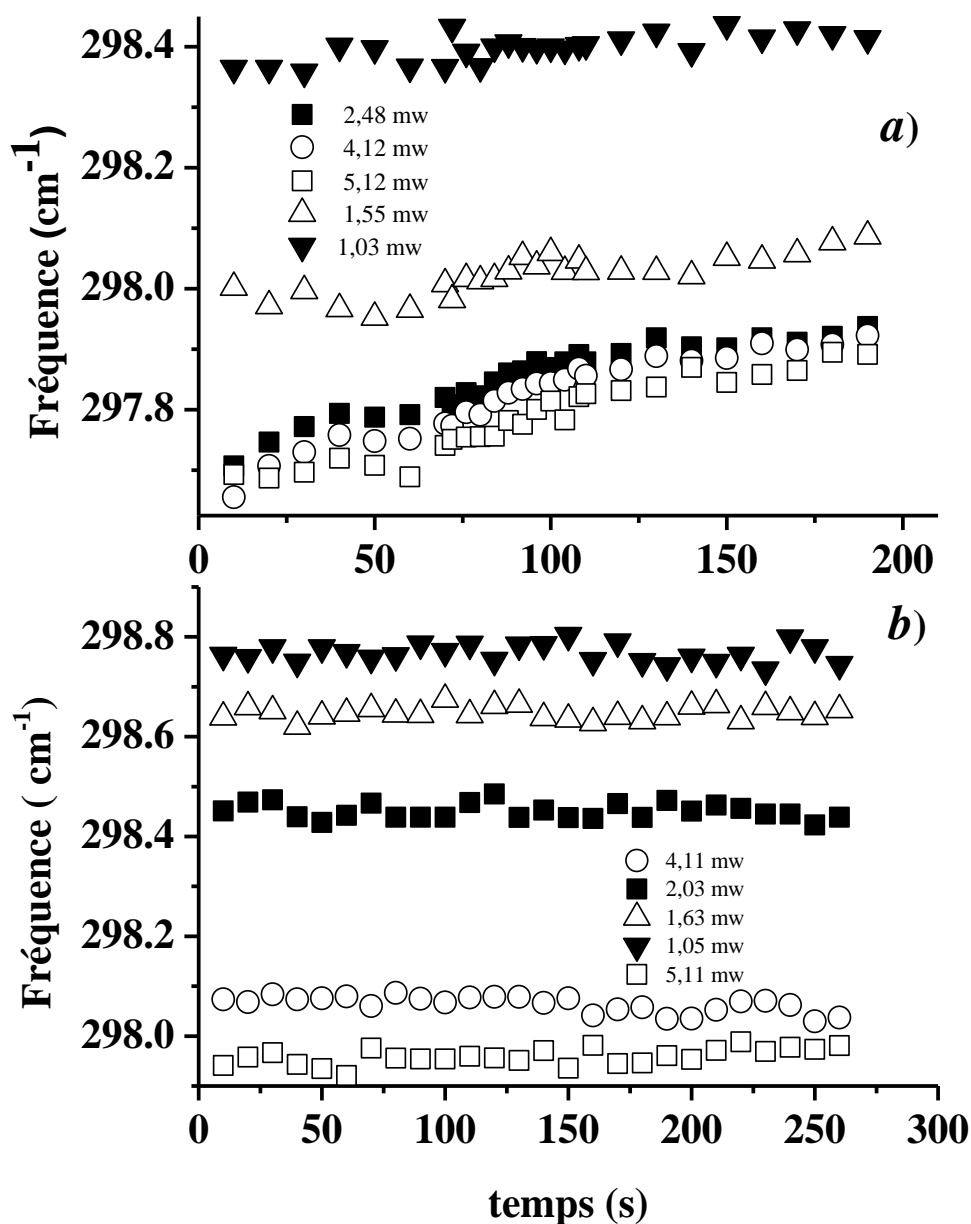
La figure 3-9a illustre bien le phénomène. Néanmoins, les effets sont quasi-nuls lorsque la puissance est inférieure ou égale à 1 mW. A cette valeur, nous obtenons une droite horizontale pour la fréquence du pic en fonction du temps. Quant à la figure 3-9b, elle montre une décroissance de la fréquence du phonon du Ge en fonction de la puissance du laser. Elle reflète également l'importance du contrôle de la puissance de la source laser lors de la caractérisation de matériaux absorbants. Ainsi, dans les paragraphes qui suivent, nous nous limitons à une puissance laser égale à 1 mW.



**Figure 3-9** : Fréquences de vibration d'un substrat de Germanium non contraint en fonction du temps, a) et en fonction de la puissance du laser, b), mesurées à 514.5 nm.

Les figures 3-10a et b confirment bien notre choix, car nous remarquons une fois de plus la présence d'effets thermiques lorsque la puissance du laser dépasse 1 mW pour deux

épaisseurs (50 nm et 25 nm) d'une couche de Ge déposée sur un alliage d'indium et d'arséniure de gallium ( $\text{In}_{0.15}\text{GaAs}_{0.85}$ ).



**Figure 3-10 :** Fréquence de vibration du pic Raman, mesurée à 514,5 nm, d'une couche de Ge d'épaisseur 25 nm, a), et 50 nm, b), déposée sur l' $\text{In}_{0.15}\text{GaAs}_{0.85}$  en fonction du temps.

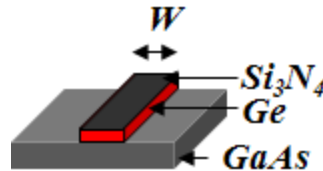
### 3. Micro-fils de germanium.

L'événement - déclencheur de cette étude a été l'annonce d'un effet laser dans du germanium pompé optiquement, récemment observé dans le proche infrarouge [31]. Les

propriétés d'émission d'un tel laser dépendent de la contrainte appliquée à la couche de germanium [32]. Par conséquent, une estimation de l'état de contrainte dans une telle structure nous conduirait plus près du contrôle du gain optique. La contrainte étant également fortement dépendante de l'épaisseur et de la forme du matériau, la maîtrise de ces paramètres devient également cruciale pour l'obtention et l'optimisation de l'émission laser.

### 3.1. Description des structures et des spectres Raman acquis

La figure 3-11 présente la structure en guide d'onde, de section rectangulaire de largeur  $W$ . La couche de germanium, d'une épaisseur d'environ 500 nm, est déposée chimiquement (par la méthode MOCVD ; en anglais, *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) sur un substrat de GaAs [52]. Une gravure par plasma permet d'obtenir la morphologie d'un guide d'onde. Ensuite, une couche de nitrure de silicium est déposée par-dessus de la couche de Ge par la méthode PECVD (en anglais, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) ; cette couche de nitrure joue le rôle de « stressor ».

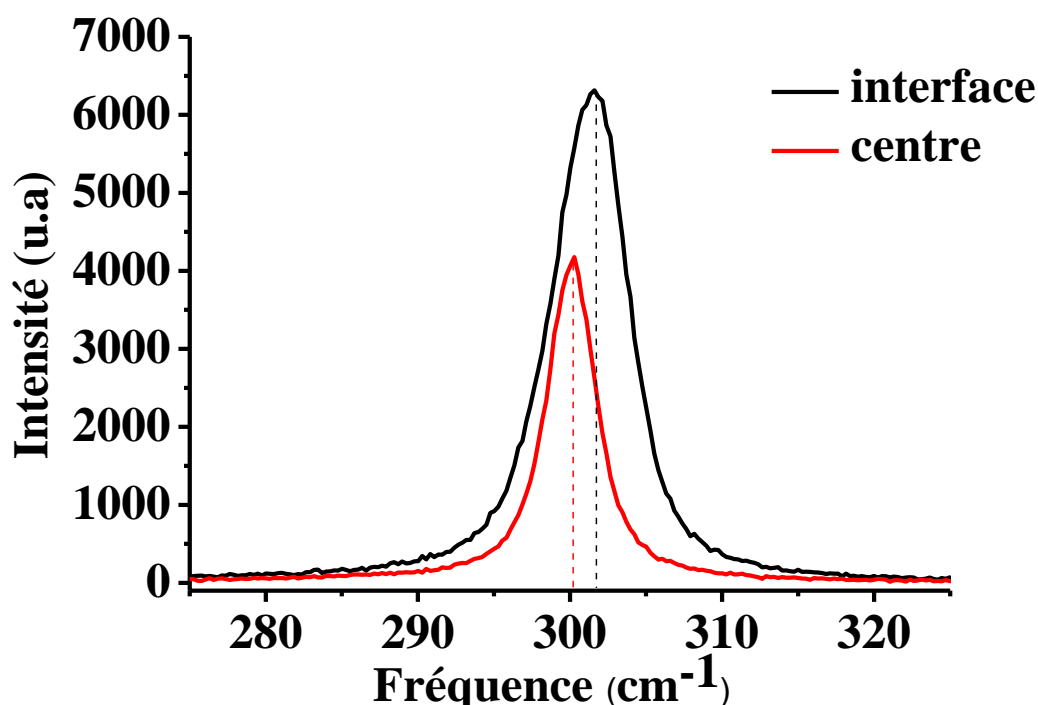


**Figure 3-11** : Structure d'un guide d'onde en Ge de largeur  $W$ , contraint par du nitrure de silicium, déposé sur un substrat GaAs.

Deux échantillons de largeurs différentes (4 et 6 nm) ont été analysés expérimentalement. La procédure de chaque analyse consiste à « scanner » transversalement point par point la structure à l'aide de la table piézoélectrique. Pour chaque position, nous acquérons un spectre Raman en configuration confocale (incidence normale). Ensuite, chaque spectre est déconvolué à l'aide de fonctions de Lorentz. A partir de cette déconvolution, nous relevons la fréquence, la largeur à mi-hauteur et l'intensité du pic Raman provenant de la couche de Ge contraint.

La figure 3-12 montre deux spectres, l'un acquis à l'extrémité, l'autre au centre du guide. Ils révèlent un décalage prononcé en fréquence, d'où une différence notable dans la

répartition des contraintes entre le bord et le milieu de l'échantillon. (Rappelons que les contraintes ont été induites intentionnellement par le dépôt de la surcouche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Entre parenthèses, nous remarquons également sur la figure une « amplification » du signal Raman à l'extrémité par rapport à celui au centre. Cette exaltation est attribuée aux « effets de bord » de la structure. En effet, lorsqu'on se situe aux extrémités du MF, des rayons marginaux excitent également la structure du fait de l'ouverture numérique finie de l'objectif ; cette incidence oblique « parasite » entraîne l'amplification de la réponse Raman de la structure par le biais d'un mécanisme résonant similaire à celui observé précédemment dans les NL de SOI. En revenant sur les positions des deux pics, leurs fréquences, obtenues après un traitement des spectres, sont  $301,5 \text{ cm}^{-1}$  (bord) et  $300,1 \text{ cm}^{-1}$  (centre).



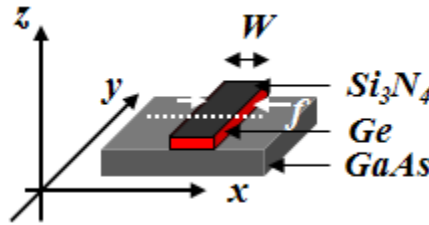
**Figure 3-12 :** Spectres Raman acquis au bord (« interface ») et au centre du microfil de Ge contraint de largeur  $W = 4 \mu\text{m}$ , mesurés à  $532 \text{ nm}$ .

En les comparant à la fréquence du Ge non contraint,  $301,2 \text{ cm}^{-1}$ , nous contrastons aisément que le centre est contraint en tension, alors que les bords des MF sont contraints en compression. Pour une compréhension physique de ce changement dans la nature de la contrainte, nous avons opté pour la modélisation de la réponse Raman de la structure, en tenant compte non seulement de ses propriétés optiques, mais également de ses paramètres géométriques



### 3.2. Modélisation de l'état de la contrainte dans les MF.

Le nitrure de silicium est largement utilisé comme « stressor » dans l'industrie microélectronique. Comme nous l'avons énoncé précédemment, sa croissance par PECVD permet d'obtenir des structures contraintes. La nature de la contrainte va cependant dépendre également de la forme et des paramètres géométriques de la structure. Dans cette optique, plusieurs théories, combinant ces deux aspects, [33, 34] ont été avancées. En partant du modèle analytique de Hu [34] qui prend en compte la forme rectangulaire de la structure, nous pouvons déduire que seules les composantes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{33}$  et  $\sigma_{13}$  du tenseur des contraintes sont non nulles.



**Figure 3-13 :** Structure d'un guide d'onde en Ge ;  $f$  est la force linéique appliquée au guide dans notre modèle du fait de la présence du « stressor » en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La ligne blanche en pointillés montre la zone des « scans ».

Dans une version approchée du modèle de Hu, dite « de la force concentrée », la répartition spatiale des trois composantes non nulles dans une section du ML peut être exprimée en termes d'une force répartie linéique  $f$  (exprimée en N/m), dirigée suivant la direction  $x$  transversale à la structure, l'axe des  $z$  étant normal à la structure (cf. figure 3-13):

$$\sigma_{11} = -\frac{2f}{\pi} \left[ \frac{x^3}{(x^2 + z^2)^2} - \frac{(x-w)^3}{[(x-w)^2 + z^2]^2} \right] \quad 3-21A$$

$$\sigma_{33} = -\frac{2f}{\pi} z^2 \left[ \frac{x}{(x^2 + z^2)^2} - \frac{(x-w)}{[(x-w)^2 + z^2]^2} \right] \quad 3-21B$$

$$\sigma_{13} = -\frac{2f}{\pi} z \left[ \frac{x^2}{(x^2 + z^2)^2} - \frac{(x-w)^2}{[(x-w)^2 + z^2]^2} \right] \quad 3-21C$$

Dans ce modèle, le paramètre  $w$  est la largeur des MF, tandis que la force linéique est donnée par  $f = \sigma d$  où  $d$  est l'épaisseur de la couche de Ge et  $\sigma$  la contrainte de couche « pleine plaque » (sans motifs). A partir des équations 3-21A, B et C, il devient possible de calculer le tenseur des contraintes pour chaque position  $x$ , en fixant le paramètre de profondeur  $z$  (physiquement liée à la profondeur de pénétration du laser d'excitation) et la largeur  $w$  des MF. Le Ge cristallisant dans le système cubique et étant orienté (001) dans notre cas, le tenseur des contraintes devient, pour des raisons de symétrie :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} + \sigma_0 & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ \sigma_{13} & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad 3-22$$

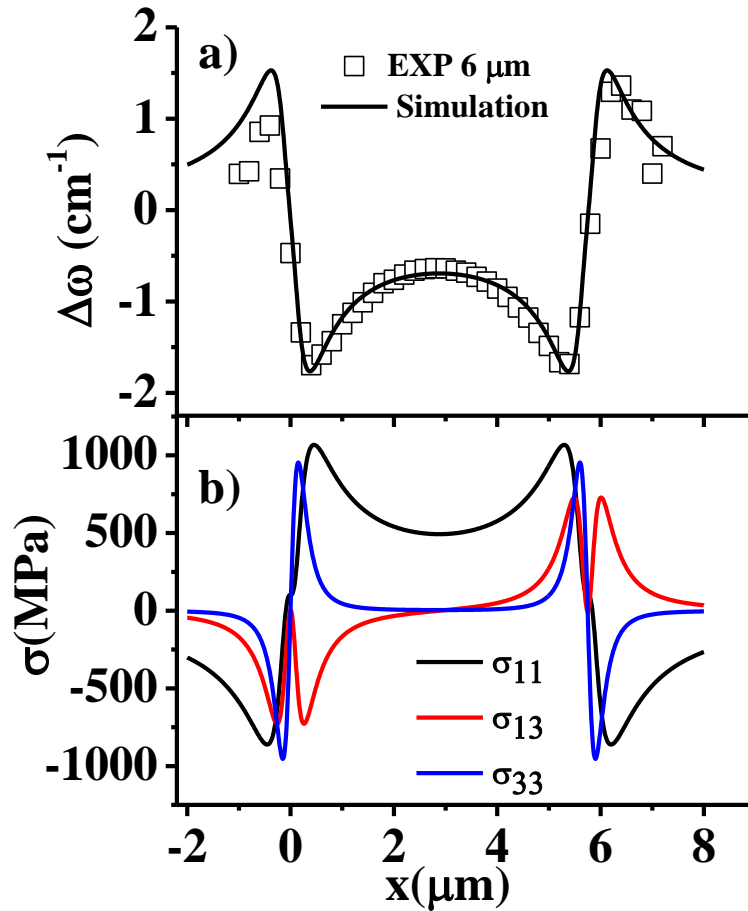
Le paramètre  $\sigma_0$  représente la contrainte résiduelle dans le plan de la structure. Il est indépendant de la zone sondée, mais peut varier avec la largeur des ML. Comme auparavant, des relations 3-12 et 1-18, nous déduisons les valeurs propres de l'équation séculaire qui sont directement liées aux trois fréquences propres des modes optiques de vibration du Ge à travers l'équation 3-13. Comme expérimentalement les trois modes excités ne sont pas toujours faciles à discriminer pour des raisons de résolution spectrale finie de l'appareil, nous considérons le décalage en fréquence effective qui s'écrit :

$$\Delta\omega_{eff} \approx \frac{\Delta\omega_1 I_1 + \Delta\omega_2 I_2 + \Delta\omega_3 I_3}{I_1 + I_2 + I_3} \quad 3-23$$

Les intensités  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  des trois modes sont obtenues à partir de l'équation 1-9 du chapitre I en considérant que le cristal est orienté en (001) et que vecteur champ électrique incident est  $\vec{e}_i = [100]$  (la polarisation du laser d'excitation est donc perpendiculaire à la largeur des MF dans notre expérience). Les  $\Delta\omega_i$ ,  $i = \{1, 2, 3\}$  sont les différences de fréquence  $\omega_i - \omega_0$  des modes par rapport à  $\omega_0$ , fréquence du Ge non contraint. Nous avons ainsi « scanné » deux échantillons de MF, de largeurs 4 et 6  $\mu\text{m}$ , suivant la direction transversale  $x$ . La figure 3-13 montre la zone du « scan » ; elle illustre également le postulat de base du modèle de la force concentrée, en montrant la force linéique  $f$  appliquée aux deux extrémités de la structure. A partir de ce modèle, nous pouvons suivre l'évolution de la contrainte suivant l'axe  $x$ .

L'application de la méthodologie décrite ci-dessus aux données expérimentales révèle l'existence d'une contrainte quasi-uniaxiale au centre des MF, car seule la composante  $\sigma_{11}$  y

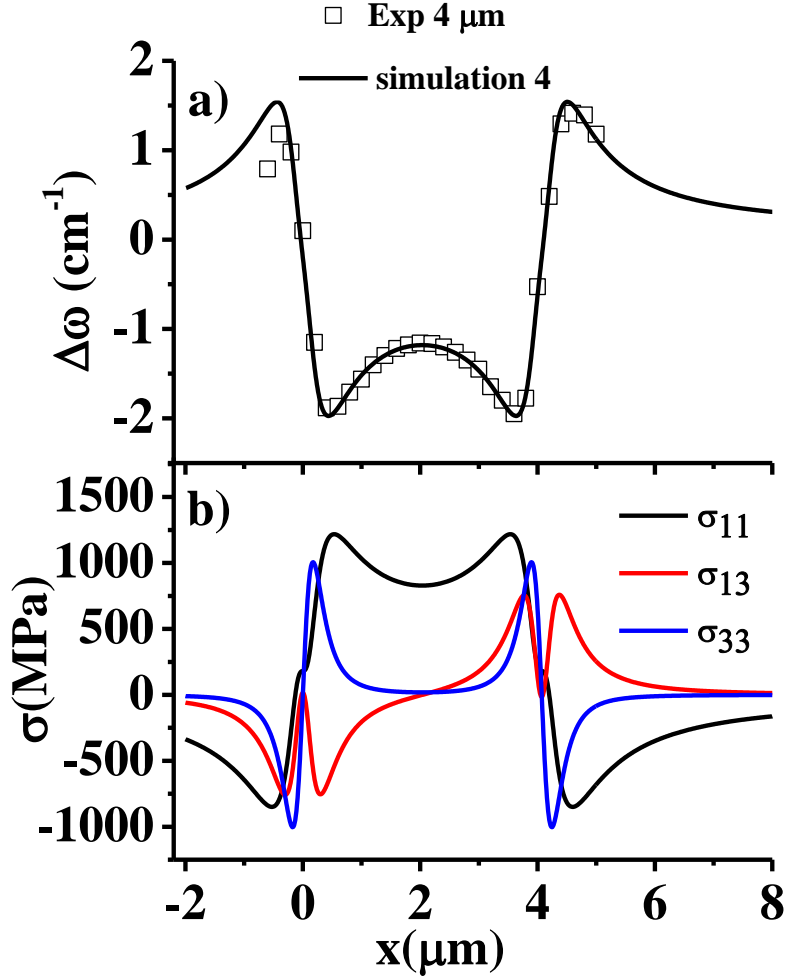
est très élevée (829 MPa pour le MF de  $W = 4 \mu\text{m}$  et 510 MPa pour celui de  $W = 6 \mu\text{m}$ ), avec de très faibles valeurs pour la contrainte résiduelle  $\sigma_0$ , de l'ordre de 30 MPa. Cependant, plus on s'éloigne du centre des MF, plus les contributions des deux autres composantes deviennent significatives, d'où l'origine des fortes valeurs des contraintes constatées aux extrémités des guides.



**Figure 3-14 :** Guide d'onde de largeur  $6 \mu\text{m}$ , a) décalage Raman en fonction de la position transversale  $x$ , b) composantes du tenseur de contraintes, données par le modèle de la force concentrée, permettant d'obtenir la courbe en traits pleins en a).

Ce phénomène est plus prononcé dans le guide de  $6 \mu\text{m}$  par rapport à celui de  $4 \mu\text{m}$ . En effet, la couche Ge, déjà contrainte par le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sera également contrainte par le substrat GaAs à cause de la différence des paramètres de maille des deux matériaux. Le changement de la nature de la contrainte aux bords des structures qui passe de la tension à la compression peut s'expliquer qualitativement par l'action combinée de la surcouche de nitrure et du substrat sur la couche de Ge. Aux deux extrémités du guide on peut grossièrement négliger l'action de la surcouche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  : le paramètre de maille du GaAs ( $5,653 \text{ \AA}$ ) étant légèrement

inférieur à celui du Ge (5,658 Å), le premier matériau génère une contrainte de compression dans le second. En revanche, au centre du guide, le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a un paramètre de maille de 7,860 Å [35], largement supérieur à celui du Ge, et son action y est maximale, ce qui explique l'observation d'une contrainte de tension (traction).



**Figure 3-15 :** Guide d'onde de largeur 4  $\mu\text{m}$ , a) décalage Raman en fonction de la position transversale  $x$ , b) composantes du tenseur de contraintes, données par le modèle de la force concentrée, permettant d'obtenir la courbe en traits pleins en a).

Les figures 3-14a et 3-15a illustrent le changement de nature de la contrainte pour les deux guides étudiés. Nous remarquons également le très bon accord entre les décalages en fréquence mesurés et simulés sur toute la largeur des structures. Les courbes simulées (en trait plein noir) ont été obtenues à partir de l'équation 3-16, avec  $p = -1,45\omega_0^2$ ,  $q = -1,95\omega_0^2$  et  $r = -1,1\omega_0^2$  [36] comme valeurs des potentiels de déformation du phonon optique du Ge ;  $S_{11}$

$= 9,73 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $S_{12} = -2,67 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  et  $S_{44} = 14,9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  étant les valeurs des composants du tenseur de rigidité [S] du Ge.

Les figures 3-14b et 3-15b présentent l'évolution des composantes du tenseur des contraintes, paramètres à partir desquels les courbes de simulation des décalages Raman dans les figures 3-14a et 3-15a ont été respectivement obtenues. Le modèle développé décrit fidèlement le comportement expérimental. Les courbes montrent que les composantes  $\sigma_{33}$  et  $\sigma_{13}$  n'agissent qu'aux extrémités du guide et permettent de décrire le passage de la contrainte de tension (au centre) à la contrainte de compression (aux bords). Elles confirment également une forte dépendance de la contrainte par rapport à la largeur des guides : plus cette dernière est élevée, plus la relaxation de la contrainte au centre est importante. En revanche, les valeurs des contraintes restent quasiment identiques aux bords des structures.

Dans le tableau 3-5 figurent les paramètres géométriques, de même que ceux issus du modèle après ajustement, pour les deux guides. Le modèle révèle que la valeur de force linéique  $f$  appliquée à la structure de 4  $\mu\text{m}$  (1458 MPa/m) est plus élevée comparée à celle obtenue pour le guide de 6  $\mu\text{m}$  (1200 MPa/m). Quant à la profondeur  $z$ , elle est quasi identique pour les deux guides, ce qui n'est pas étonnant car les deux échantillons ont été caractérisés dans les mêmes conditions (excitation laser à 532 nm).

Si on se place au centre des guides, on peut raisonnablement négliger les composantes  $\sigma_{33}$  et  $\sigma_{13}$ . Cela veut dire que l'on retrouve le cas d'une contrainte uniaxiale de grandeur  $\sigma_{11}$ . Notons que le modèle rigoureux de Hu prédit également une contrainte uniaxiale au centre du guide. Par ailleurs, des simulations par la méthode des éléments finis (MEF) ont été également réalisées sur cette même structure. Ainsi, la MEF a donné la valeur de 0,70% [37], pour la déformation  $\varepsilon_{xx}$  au centre du guide de 4  $\mu\text{m}$ .

|                       | $\sigma_0$ (MPa) | $W$ ( $\mu\text{m}$ ) | $z$ ( $\mu\text{m}$ ) | $f$ (MPa/m) |
|-----------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| MF de 4 $\mu\text{m}$ | 45               | 4,07                  | 0,28                  | 1458        |
| MF de 6 $\mu\text{m}$ | 30               | 5,75                  | 0,27                  | 1200        |

**Tableau 3-5 :** Paramètres géométriques et paramètres issus des ajustements du modèle aux données expérimentales pour les deux guides.

Après conversion de la contrainte en déformation par la loi de Hooke, notre modèle affiche la valeur de 0,75% pour  $\varepsilon_{xx}$  (correspondant à une force linéique de 1458 MPa /m), en très bon accord avec les simulations numériques. Il est également à noter que des forces linéiques de cet ordre de grandeur ont déjà été relevées dans des études sur des structures de type STI (*Shallow Trench Insulation*, en anglais) à base de Si contraint par nitrure de silicium [33].

### 3.3. Micro-disques de germanium

Les micro-disques de germanium (MD) sont constitués de la même façon que les MF ; la différence entre les deux structures se situe au niveau de la forme uniquement. Le processus de leur fabrication est également similaire à celui des MF (voir le paragraphe précédent). Leur avantage, en termes d'applications, par rapport aux MF est l'amplification de l'émission laser. La forme circulaire de la structure permet d'avoir des contraintes plus élevées [38]. Ceci fait accroître le phénomène d'inversion de population lorsque qu'on excite le matériau. Ainsi, l'obtention de l'effet laser nécessite moins d'énergie externe (signal de pompe) pour atteindre le niveau de seuil (niveau pour lequel la puissance de pompe engendre l'effet d'émission laser). Tout comme dans les MF, les MD de Ge émettent autour de 1900 nm, valeur qui dépend de la contrainte appliquée. Nous devons aussi souligner le rôle du bord circulaire des MD : celui-ci constitue le résonateur dans lequel le signal laser est amplifié [38]. Il vient donc que les positions spectrales des modes laser, ainsi que leur périodicité, dépendent du diamètre du disque. Ainsi, une bonne quantification de l'état de contrainte dans ces structures permettrait de connaître a priori les modes susceptibles de laser. Dans ce but, nous avons cartographié, en spectroscopie Raman confocale, un micro-disque de diamètre 9  $\mu\text{m}$ . Nous remarquons que, mis à part la proximité immédiate du bord, la contrainte est biaxiale dans le plan du MD. Dans ce cas, le tenseur des contraintes est donné par l'équation 3-10 (avec  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$  du fait de la forme circulaire). A cause de la géométrie en rétrodiffusion normale, seule la somme des contraintes donnée par

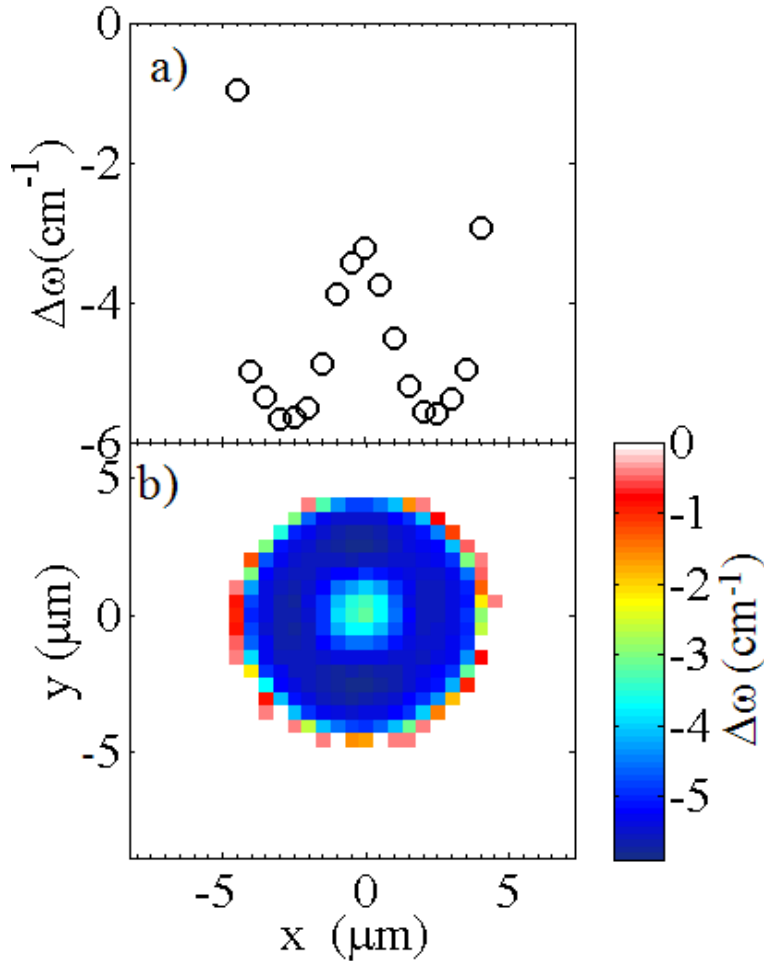
$$\sigma_u = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \approx \frac{1}{[pS_{12} + q(S_{11} + S_{12})]}(\omega^2 - \omega_0^2) \quad 3-24$$

est mesurable, car elle est directement liée au mode de vibration Raman LO, préférentiellement excité dans cette configuration.

Les figures 3-16 et 3-17 montrent les cartographies en fréquence et en déformation du MD. L'image de déformation (figure 3-17b) a été obtenue à partir de celle en fréquence grâce à la relation 3-25 découlant de la loi de Hooke pour  $\sigma_{zz} = 0$ . Elle révèle une déformation biaxiale en tension.

$$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} = (S_{11} + S_{22})(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad 3-25$$

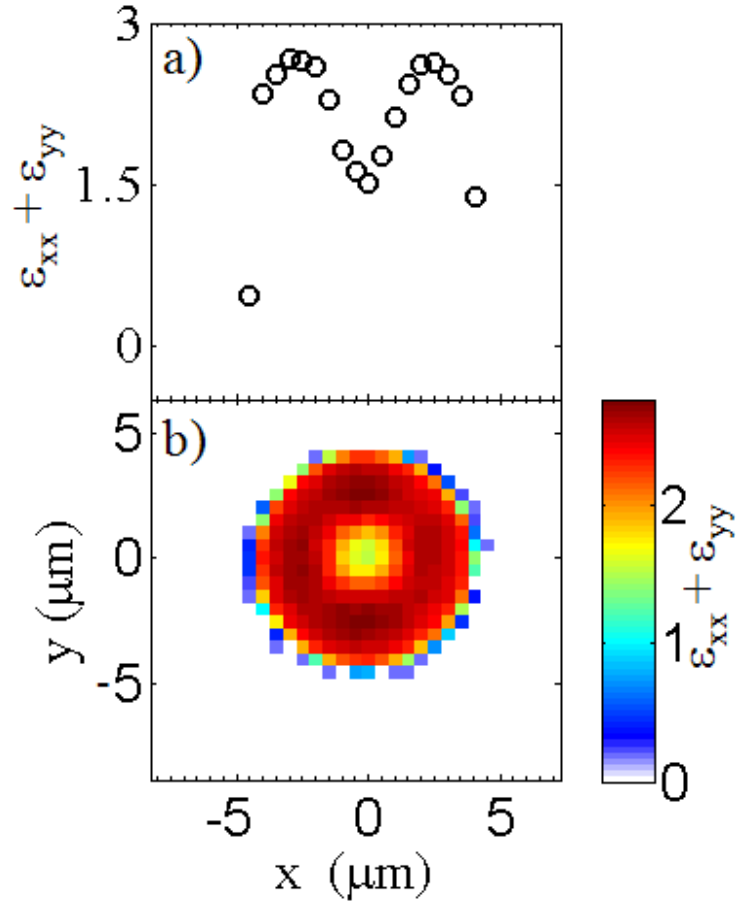
Nous pouvons aussi constater sur la figure 3-17b une répartition non uniforme de la déformation le long de l'axe  $x$  passant par le centre du MD.



**Figure 3-16 :** Cartographie en fréquence du micro-disque de diamètre 9 μm : a) évolution de la fréquence Raman suivant la direction  $x$  passant par le centre, b) cartographie en fréquence dans plan de la structure

En effet, une relaxation de la contrainte se produit au centre de la structure, due à la morphologie de celle-ci [53]. La déformation au centre et la valeur maximale de la

déformation sont respectivement égales à 1,51 % et 2,66 %, soit un rapport de 0,57. Ce rapport met en évidence le degré de relaxation de la déformation au centre du disque et constitue un paramètre important dans la caractérisation de la structure en vue de son utilisation.



**Figure 3-17 :** Cartographie en déformation du micro disque de diamètre 9 μm : a) évolution de la déformation de la direction x passant par le centre, b) cartographie de déformation dans plan de la structure.

## B. Caractérisation de structures semi-conductrices à base de GaAs.

L'arséniure de gallium est le troisième matériau, après le silicium et le germanium, ayant fait l'objet de nos études. Possédant des propriétés de luminescence intéressantes grâce à sa structure électronique (cf. Annexe A), ce matériau offre la possibilité de concevoir des diodes lasers émettant autour de 860 nm. En l'associant à d'autres matériaux tels que l'indium (In) ou l'azote (N) [54], il devient possible de translater son spectre d'émission au autour de 1,3



$\mu\text{m}$ , longueur d'onde utilisée dans le domaine des télécommunications optiques. Une amélioration des performances de tels dispositifs exige une maîtrise absolue du procédé de fabrication, ce qui est synonyme de développement d'appareils et de méthodologies de caractérisation permettant d'extraire leurs paramètres pertinents (indice de réfraction, épaisseur, résistance mécanique...). Par ailleurs, tout comme la spectroscopie Raman, la photoluminescence est aussi une technique de caractérisation puissante pour l'évaluation des contraintes et leur anisotropie (différence entre composantes orthogonales) lorsqu'on l'associe à la polarisation [39, 40]. Ces deux méthodes seront appliquées afin de déterminer l'état des contraintes dans des structures à base de GaAs.

#### 1. Spectroscopie Raman et photoluminescence pour la mesure des contraintes dans les cavités de diodes lasers.

Dans cette partie de travail, nous allons nous intéresser particulièrement à la mesure des contraintes résiduelles inférieures à 50 MPa. La spectroscopie Raman peut s'avérer inapplicable pour cette application du fait de la résolution limitée de l'appareil. En effet, rappelons que les contraintes intentionnellement introduites dans les structures à base de Si et Ge caractérisées précédemment étaient de l'ordre de plusieurs centaines de MPa et entraînaient des déplacements des pics Raman de l'ordre de  $1\text{ cm}^{-1}$ , à comparer à la résolution typique de  $0,1\text{ cm}^{-1}$  sur la position d'un pic : par conséquent, la technique est susceptible d'atteindre ses limites dans la mesure de contraintes résiduelles de l'ordre de quelques dizaines de MPa. Contrairement à la spectroscopie Raman, la photoluminescence peut exploiter non seulement le déplacement de la position de la transition électronique majoritairement excitée, mais également la variation d'intensité de cette dernière, sous l'effet de la contrainte. Le nouveau dispositif expérimental développé pour la détection du signal de luminescence (décrit dans le chapitre II) va nous permettre de comparer les deux approches. Les échantillons à caractériser sont encore semi-conducteurs. Il s'agit de substrats d'arséniure de gallium montés sur « embases » (supports) utilisés pour l'élaboration des diodes laser. Dans un premier temps, nous allons considérer l'effet de la polarisation sur le signal de photoluminescence et ensuite, mener une étude sur d'autres paramètres importants tels que l'orientation du cristal, la longueur d'onde d'excitation, et la géométrie de la structure, qui contribuent à l'évaluation de la contrainte.

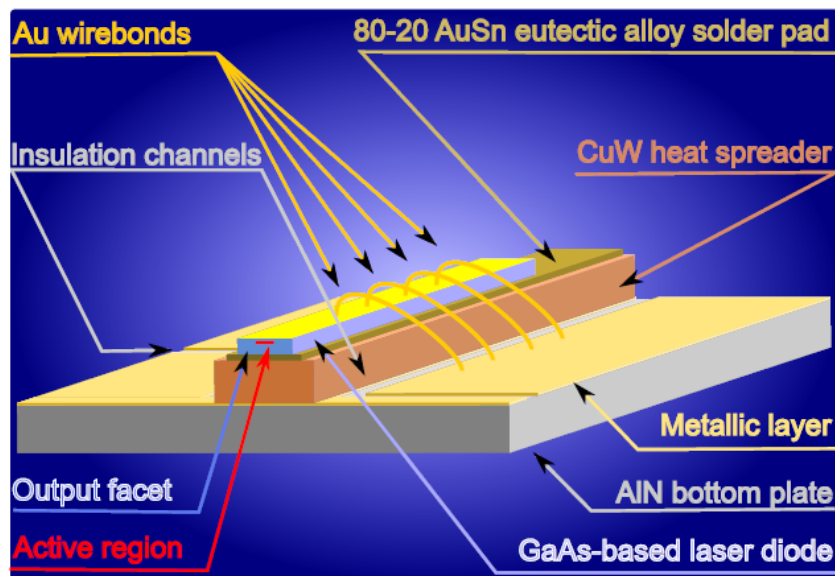
## 2. Description des structures

Les structures d'intérêt sont des cavités de diodes laser à base de GaAs. Elles sont montées sur de différentes « embases » (AlN : nitrure d'aluminium, CuW/AlN : « bi-matériau » tungstène cuivre sur de l'AlN). Ces diodes sont fabriquées par la société *3SPhotonics* et sont utilisées comme « pompes » dans les télécommunications optiques à la longueur d'onde de 985 nm environ. La partie en surface est recouverte par une grille métallique qui sert à la fois de couche protectrice de la zone active et de prise de contact électrique ; les embases, quant à elles, permettent d'assurer une bonne dissipation de la chaleur lors de l'émission.

| Diodes / embase | GaAs / AlN (1) | GaAs / AlN (2) | GaAs/CuW/AlN (3) | GaAs/CuW/AlN (4) |
|-----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| Longueur (μm)   | 3900           | 5500           | 3900             | 5500             |
| Largeur (μm)    | 500            | 500            | 500              | 500              |

**Tableau 3-6:** Dimensions des « véhicules tests » GaAs/AlN et GaAs/CuW/AlN des diodes

Les cavités sont rectangulaires, de dimensions variables (micrométriques, typiquement). Les caractéristiques géométriques de celles que nous avons mesurées sont résumées dans le tableau 3-6.



**Figure 3-18 :** Schéma d'une diode laser GaAs laser.

La figure 3-18 montre schématiquement le dispositif réel. La zone active est constituée de plusieurs couches (voir le paragraphe IV du chapitre II pour leur liste) ; c'est le substrat GaAs, situé en contact direct avec l'embase, qui nous intéresse particulièrement. C'est cette « couche » qui est la plus contrainte par rapport aux autres ; dans cette optique, des « véhicules tests », constitués uniquement d'un substrat de GaAs brasé sur diverses embases, ont été élaborés afin de comprendre la variation de la contrainte générée lors de la brasure. Notre étude se limitera donc à la caractérisation de ces structures « simplifiées ».

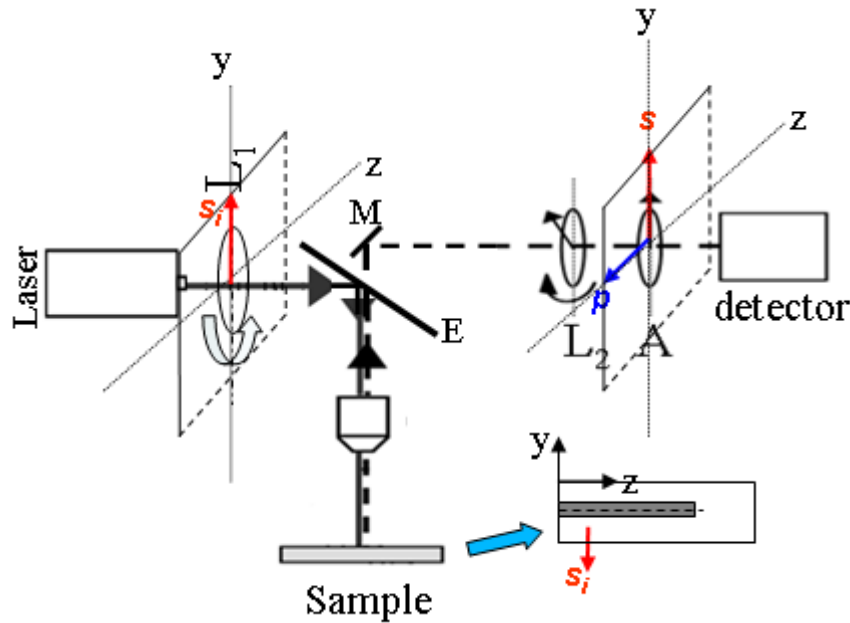
### 3. Montage expérimental et principe de la mesure de contraintes

Le montage expérimental pour la détection du signal de (photo)luminescence polarisée emploie deux sources d'excitation (deux lasers, un HeNe, émettant à 633 nm et un Nd : YAG doublé, émettant à 532 nm). L'orientation de polarisation incidente (rectiligne) est contrôlée grâce à une lame demi-onde (L1) insérée entre la source et l'échantillon. L'état de polarisation de la lumière en provenance de l'échantillon est ensuite analysé à l'aide de deux éléments : une deuxième lame demi-onde (L2) suivie d'un polariseur qui joue le rôle d'analyseur (voir figure 3-19). La lame L2 (L1) permet de « tourner » la polarisation de la radiation diffusée (incidente). Le détecteur est une diode Si couvrant la gamme spectrale 400 – 1000 nm dont la réponse « pique » aux alentours de 550 nm (cf. Chapitre II).

Pour mesurer l'état de contrainte longitudinalement (suivant la direction  $z$ ) ou latéralement (suivant direction  $y$ ) par rapport à la cavité (voir figure 3-19), nous avons effectué des profils point par point à l'aide d'une table XY motorisée, en fixant l'état de polarisation incident parallèlement ou perpendiculairement à la longueur. Le champ électrique de la lumière diffusée est projeté sur deux états d'analyse de polarisation (perpendiculaire à la longueur de la cavité, noté  $s$ , et parallèle à celle-ci, noté  $p$ ). Le contraste d'intensité relatif entre ces deux états d'analyse (typiquement appelé « degré de polarisation », même si ce terme peut prêter à la confusion...) est directement proportionnel à la différence des composantes longitudinale (suivant  $z$ ) et transversale (suivant  $y$ ) du tenseur des contraintes [42],

$$DOP = \frac{L_y - mL_z}{L_y + mL_z} = \kappa_{GaAs} (\sigma_y - \sigma_z) \quad 3-26$$

Le DOP est le degré de polarisation (*degree of polarization*, en anglais), le paramètre  $\kappa_{AsGa}$  est une constante propre au matériau,  $L_y(L_z)$  représentent les intensités des états de polarisation perpendiculaire,  $s$  (parallèle,  $p$ ) à la longueur de la cavité,  $\sigma_y - \sigma_z$  est la différence (anisotropie) des contraintes suivant les axes  $y$  et  $z$ ,  $m$  est appelé coefficient de dissymétrie des états de polarisation  $s$  et  $p$ .

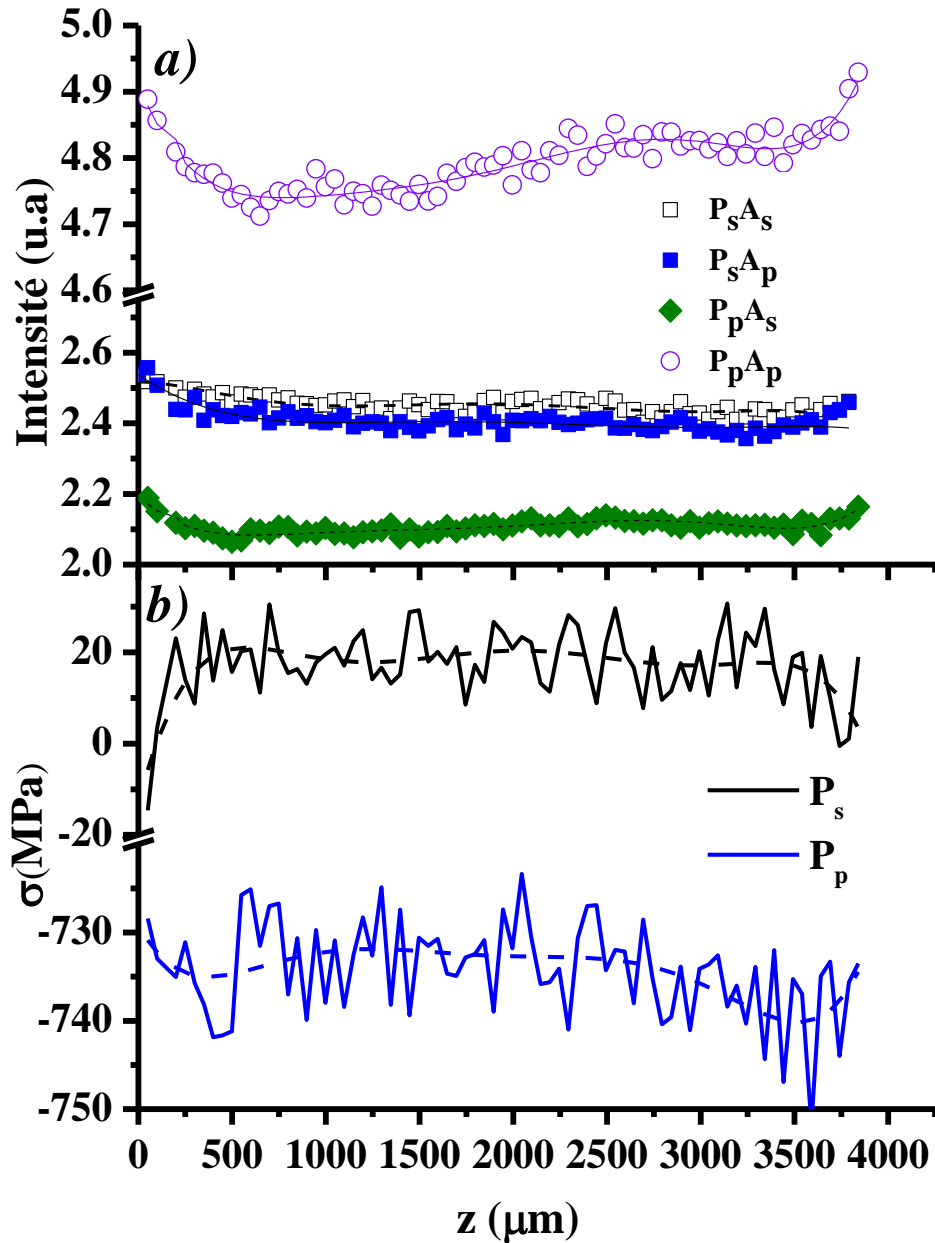


**Figure 3-19 :** Montage expérimental simplifié pour la mesure des contraintes par photoluminescence polarisée.  $L_1(L_2)$  représentent les lames demi-onde pour le contrôle de la polarisation incidente (diffusée) de la lumière. A est un polariseur (Analyseur) orienté à  $0^\circ$ , donc parallèle à la polarisation incidente du laser. M est le miroir de renvoi de la lumière diffusée vers le détecteur en passant par  $L_2$  et A, E : filtre « edge » (bloquant le laser diffusé par l'échantillon).

Notons que cette relation de proportionnalité DOP – anisotropie de contrainte, aussi simple qu'elle ne paraisse à première vue, découle de développements théoriques assez subtils (basés sur le hamiltonien de Bir – Pikus) dont la présentation, même succincte, sort largement du cadre de cette thèse.

#### 4. Résultats et discussion

Nous présentons ici les résultats obtenus en « scannant » longitudinalement la première cavité (celle de la première colonne du tableau 3-6).



**Figure 3-20 :** a) Intensité du signal de photoluminescence du GaAs sur l'AlN à  $\lambda = 633$  nm.

$P_s$ ,  $P_p$ ,  $A_s$ , et  $A_p$  sont respectivement les états de polarisation incidente, parallèle et perpendiculaire et d'analyse, parallèle et perpendiculaire, b) évolution de l'anisotropie de contrainte à polarisation incidente parallèle ( $P_p$ ) et perpendiculaire ( $P_s$ ) à la direction longitudinale de la cavité.

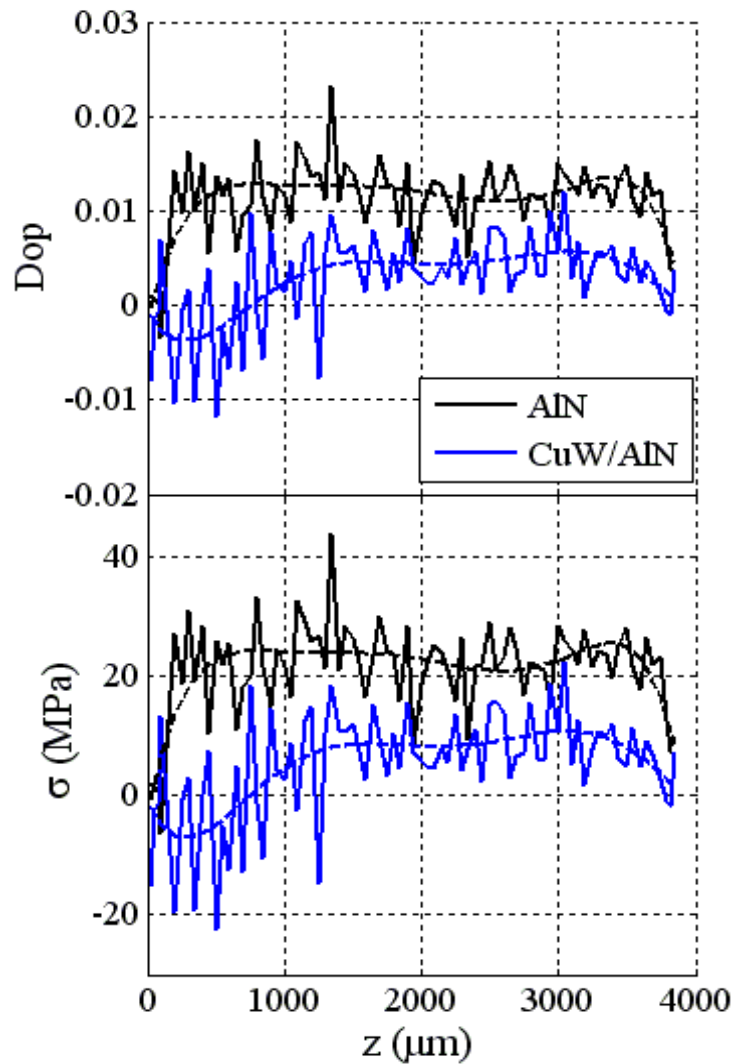
La figure 3-20a montre l'évolution de l'intensité du signal de photoluminescence le long de la cavité pour les quatre couples d'états de polarisation : deux incidents,  $P_s$ ,  $P_p$  et deux autres, d'analyse,  $A_s$ ,  $A_p$ . A partir de ces signaux et de l'expression 3-26, nous avons calculé le « degré de polarisation » que nous avons relié à la contrainte pour chaque état incident  $P$ . Les

rapports  $(P_s A_s - P_s A_p) / (P_s A_s + P_s A_p)$  et  $(P_p A_s - P_p A_p) / (P_p A_s + P_p A_p)$  sont, en théorie, proportionnels à l'anisotropie de contrainte ; cf. figure 3-20b. Les deux courbes forment un plateau au centre, avec des « effets de bord » aux extrémités de la cavité. Cependant, la comparaison des résultats avec ceux obtenus par la méthode des éléments finis (MEF) [43] montre un accord uniquement lorsque la polarisation incidente est en  $P_s$ . Ceci montre que l'expression 3-26 n'est valable qu'à une polarisation incidente bien définie ; la différence de comportement entre polarisations incidentes peut donc être attribuée à la différence d'orientation par rapport aux axes du cristal sondé. En effet, l'état incident  $P_s$  est parallèle à la direction cristallographique [1-10], tandis que l'état  $P_p$  est colinéaire à [110]. Par ailleurs, ces expériences, faites à la longueur d'onde d'excitation de 633 nm, ont été répétées à 532 nm, mais les résultats obtenus étaient en désaccord complet avec ceux fournis par la MEF et ce, quel que soit l'état de polarisation du laser d'excitation. Ce désaccord est probablement dû à la lame demi-onde utilisée  $L_1$ . Cette dernière, dépendante de la longueur d'onde, est réellement  $\lambda/2$  à 633 nm selon le constructeur Melles Griot, raison pour laquelle il y a concordance avec les résultats à 633 nm et non pas à 532 nm. Cette étude préliminaire, assez technique, mais indispensable, nous a conduit à opter pour la longueur d'onde 633 nm, avec  $P_s$  comme état de polarisation incidente pour la suite des investigations.

Il est important de souligner que toutes les mesures ont été réalisées en rétrodiffusion normale avec un objectif de microscope de très faible grandissement ( $10\times$  ; ouverture numérique de 0.25) dans le but de ne pas modifier l'état de polarisation incidente contrôlé par la lame  $L_1$  ; ceci permet également de bénéficier d'une profondeur de champ plus élevée permettant d'éviter les artefacts liés à la défocalisation du faisceau laser lors du déplacement de la table XY.

A cela s'ajoute la dissymétrie des axes de la lame  $L_2$  lors de sa rotation pour l'obtention des états  $s$  et  $p$ . Ainsi, un paramètre supplémentaire noté  $m$ , a été intégré dans l'équation 3-26 afin de compenser cet effet de désalignement. Ce coefficient influe fortement sur la valeur absolue de l'anisotropie de contrainte, car une différence de 1% de  $m$  engendre un offset en contrainte de 10 MPa. Ce paramètre  $m$ , déterminé expérimentalement à partir d'un échantillon GaAs non contraint avec insertion ou non d'un second filtre Edge à 633 nm vaut respectivement 0,956 et 1,029. Ces deux valeurs, distinctes, montrent également la forte sensibilité des états de polarisations générées à l'égard de l'alignement système.

La figure 3-21 présente l'évolution du  $DOP$  et de la différence de contraintes le long de la cavité de 3900  $\mu\text{m}$  reportée sur les embases AlN et bi-matériau CuW/AlN, relevée dans les « bonnes » conditions expérimentales identifiées précédemment.



**Figure 3-21** : a) Mesures du degré d'état de polarisation du GaAs sur les embases AlN et CuW/AlN dans la configuration  $P_s$  à la longueur d'onde  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . b) Variations de la contrainte correspondante pour les embases en fonction de la longueur de la cavité.

Les courbes révèlent des effets de bord aux extrémités des structures (chute de l'anisotropie) et un plateau au centre. On observe une différence claire des effets de bord suivant la nature de l'embase : ils sont plus prononcés sur l'embase CuW/AlN et, de plus, sont asymétriques par rapport au centre alors que, sur AlN, ils sont symétriques. Par ailleurs, la valeur de la

contrainte au centre de la cavité est plus élevée pour l’embase d’AlN par rapport à celle de CuW/AlN. Ces résultats sont en parfaite adéquation avec ceux obtenus par la MEF [43]. Ceci démontre la validité de notre méthodologie. L’estimation de la contrainte au regard des courbes de la figure 3-21*b* nous incite à évaluer également la précision de sa détermination, car les mesures présentent un niveau de bruit significatif. Ainsi, les valeurs moyennes d’anisotropie calculées, accompagnés de leurs écarts types, sont  $22,4 \pm 3,5$  MPa pour l’embase d’AlN et  $11,5 \pm 3,2$  MPa pour l’embase bi- matériau. Ces valeurs ont été estimées pour la longueur  $z$  comprise entre 1500 et 3100  $\mu\text{m}$ .

| <b>Cavité / Embase</b> | <b>Largeur de la cavité<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Longueur de la<br/>cavité (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Contrainte<br/>(MPa)</b> |
|------------------------|--|---|-----------------------------|
| <b>GaAs /AlN</b>       | 350  | 2400  | 19                          |
| <b>GaAs /C-AlN</b>     | 350  | 2400  | 25                          |
| <b>GaAs /AlN</b>       | 350  | 3900  | 22                          |
| <b>GaAs /CuWAlN</b>    | 350  | 3900  | 12                          |
| <b>GaAs /AlN</b>       | 500  | 5500  | 19                          |
| <b>GaAs /CuWAlN</b>    | 500  | 5500  | 15                          |

*Tableau 3-6 : Valeurs moyennes d’anisotropie de contraintes pour plusieurs types d’embase et des cavités de longueurs différentes.*

Afin de mieux comprendre le comportement de la contrainte générée lors de la brasure de la cavité sur les différentes embases, nous avons mesuré également d’autres véhicules-tests de longueurs différentes. Le tableau 3-6 récapitule les valeurs obtenues pour chaque type d’embase. Nous constatons que l’anisotropie de contrainte est similaire pour les embases AlN avec les trois longueurs de cavité étudiées. Pour ce qui est des embases CuW/AlN (bi-matériau), il est difficile de tirer une conclusion qualitative sur la variation de la contrainte en fonction de la longueur de cavité, car nous n’avons en notre possession que deux échantillons de longueurs distinctes. Cependant, c’est clairement ce type d’embase qui introduit le moins de contraintes dans la cavité. Nous remarquons également que l’embase C-AlN de cavité courte (2400  $\mu\text{m}$ ) génère des contraintes plus élevées que celle de la cavité de même longueur,



mais sur une embase AlN. Ceci est probablement dû à l'ajout de carbone qui vient modifier la structure initiale, changeant ainsi les paramètres thermiques de celle-ci.

En somme, il en découle de cette étude expérimentale que, pour augmenter la durée de vie d'une diode laser (en minimisant les contraintes lors de la brasure, donc en assurant une bonne dissipation de la chaleur), il est judicieux d'utiliser des embases bi-matériau CuW/AlN.

Afin de comparer la méthode de la photoluminescence avec celle de la spectroscopie Raman, nous avons également « scanné » les véhicules-tests avec les embases en AlN et CuW/AlN, de longueur 3900  $\mu\text{m}$ .

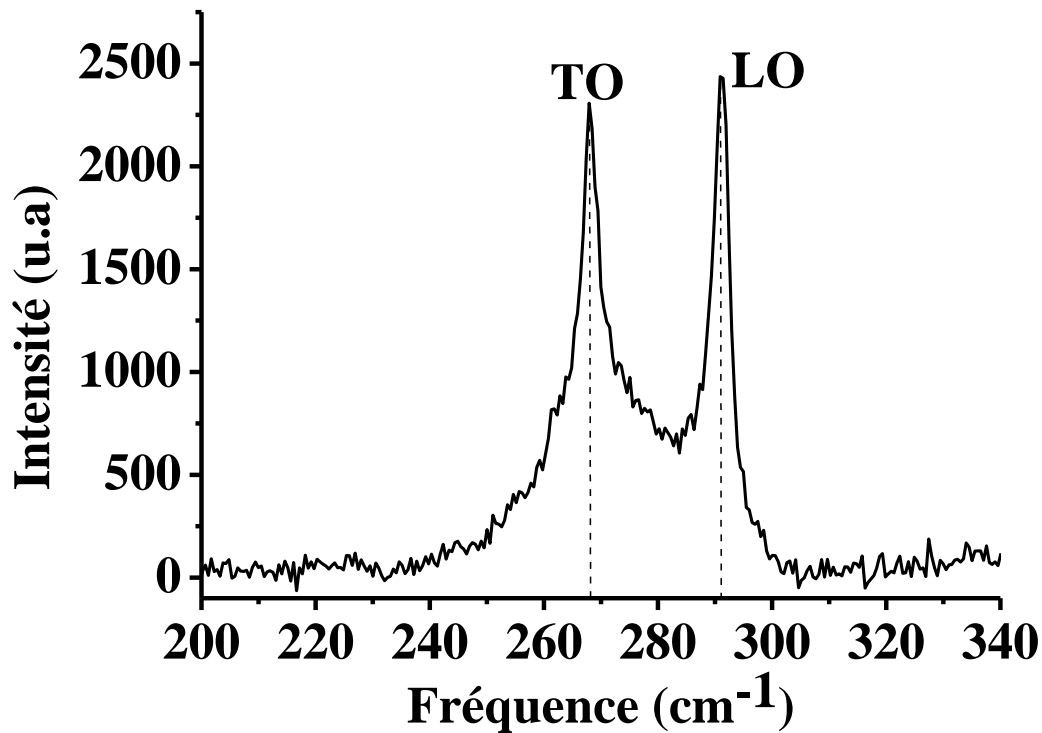
## 5. Spectroscopie Raman et mesure de contraintes dans les cavités des diodes lasers

Tout comme le silicium et le germanium, l'arséniure de gallium cristallise dans un système cubique. La spectroscopie Raman, en configuration de rétrodiffusion normale, permet l'observation du mode du phonon optique longitudinal, LO, en conformité avec la règle de sélection. Cependant, suivant le type de dopants et leur concentration, ainsi que le désordre engendré, il devient également possible d'observer les modes « interdits » TO dans ce matériau, à la différence du Si et Ge [44, 45]. Il a été, de plus, démontré que d'autres modes peuvent aussi être actifs lorsqu'il y a couplage entre le phonon LO et les plasmons (ou polaritons), excités sous conditions spécifiques par le champ incident [46]. Ces modes particuliers sont appelés LOPC (en anglais, *Longitudinal Optical Plasmon Coupling*). Les fréquences des modes LOPC sont liés à celles des modes des phonons LO et TO par les relations suivantes [47-49] :

$$\omega_{+(-)}^2 = \frac{1}{2}(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \pm \frac{1}{2} \left[ (\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_{TO}^2 \right]^{1/2} \quad 3-27$$

Les fréquences  $\omega_+$  et  $\omega_-$  sont celles des modes LOPC,  $\omega_p = (4\pi n e^2 / m_* \epsilon_*)^{1/2}$ ,  $\omega_{LO}$  et  $\omega_{TO}$  sont les fréquences respectives des plasmons, modes LO et TO du GaAs. Les grandeurs  $n$ ,  $m_*$  et  $\epsilon_*$  représentent respectivement la concentration de l'élément dopant (typiquement Si ou Ge), la masse effective des porteurs de charges (électron-trou) et la permittivité du GaAs. Cette relation met en évidence la forte dépendance des fréquences de vibration des modes couplés de la concentration de porteurs. Dans les véhicules-tests faisant l'objet de notre étude, le

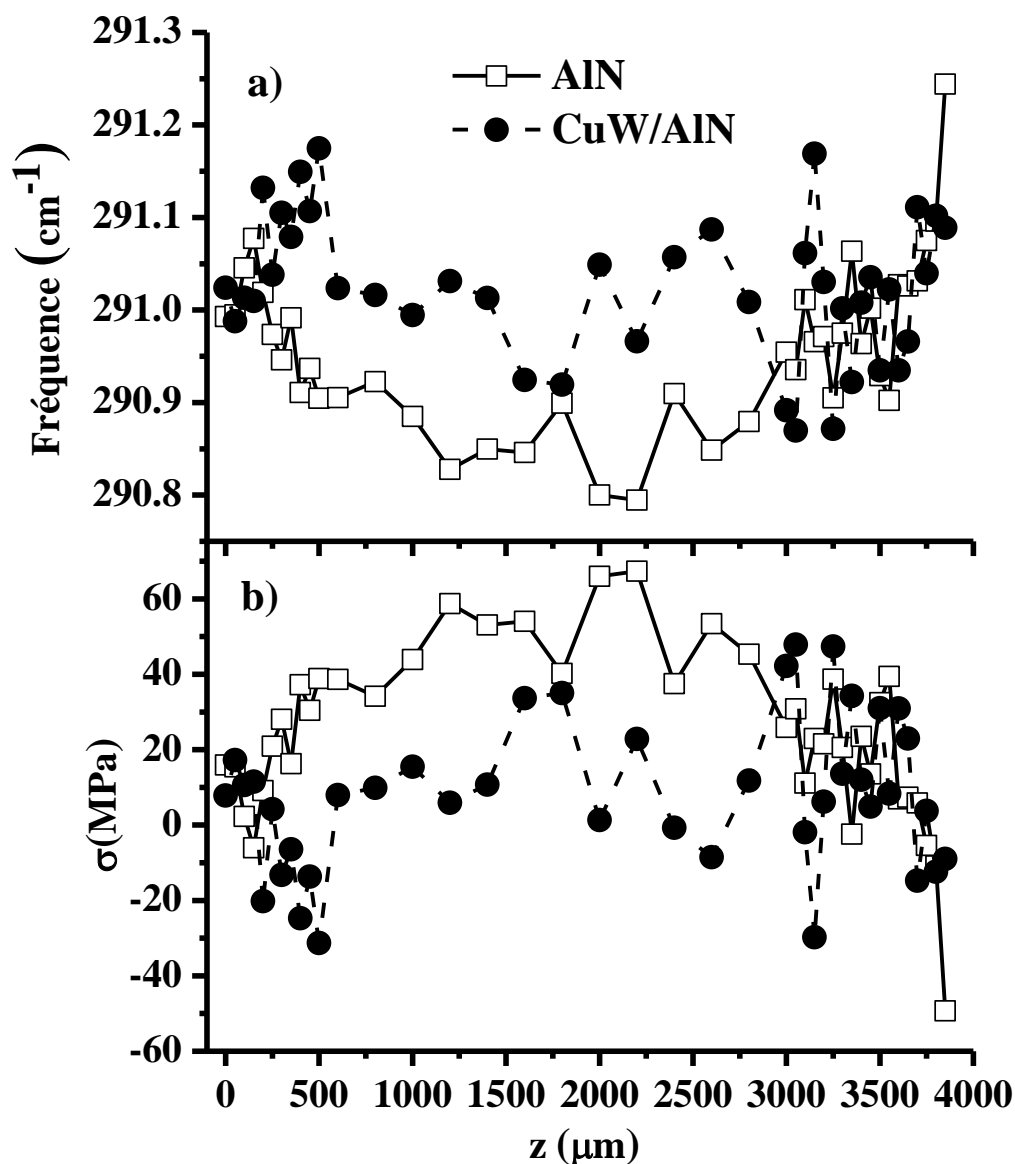
GaAs est dopé  $n$ , avec des atomes de silicium de concentration de l'ordre de  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La fréquence des plasmons  $\omega_p$ , calculée à partir de la relation 3-19, est de  $409,82 \text{ cm}^{-1}$ , valeur obtenue à partir de  $\varepsilon_* = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-15} \text{ kg}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ A}^2 \text{ s}^2$ ,  $\varepsilon_r = 11,1$ ,  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ As}$ , et  $m_* = 0,07 m_0$  [44],  $m_0 = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  masse de l'électron.



**Figure 3-22 :** *Spectre Raman typique du GaAs utilisé pour l'élaboration des diodes lasers, à la longueur d'onde 532 nm.*

La figure 3-22 montre le spectre Raman provenant de l'échantillon de GaAs sur embase d'AlN ; les spectres acquis sur les autres véhicules-tests sont qualitativement similaires à celui-ci. Le spectre manifeste deux pics, à  $268,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $291 \text{ cm}^{-1}$  a priori attribuables aux modes TO et LO respectivement. La forte intensité du mode TO, interdit dans cette configuration expérimentale, peut donc être attribuée à l'effet du dopage. Ainsi, ce mode TO doit être identifié avec le mode LOPC  $\omega_-$ . (Le deuxième mode LOPC, centré autour de  $510 \text{ cm}^{-1}$ , dépend fortement du dopage [50, 51] ; sa fréquence  $\omega_+$  est généralement utilisée pour la détermination expérimentale de la concentration de l'élément dopant.)

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, pour la mesure des deux composantes du tenseur des contraintes on doit disposer des positions spectrales des deux modes optiques, TO et LO.



**Figure 3-23 :** a) Fréquence du phonon LO d'une cavité GaAs, de longueur  $3900 \mu\text{m}$  sur embases AlN et CuW/AlN, le long de la cavité. b) Somme des composantes des contraintes déduite à partir de a) et l'équation 3-24.

Cependant, pour les raisons de couplage de modes plasmon-phonon discuté auparavant, seul le mode de LO reste « fiable », car sa fréquence n'est pas influencée par le dopage, à la différence de celle du mode TO, « devenue »  $\omega$  suite à celui-ci. Par conséquent,

nous ne pourrions avoir accès qu'à la somme des composantes du tenseur des contraintes, en vertu de l'équation 3-24. Les courbes dans la figure 3-23 présentent les variations de fréquence du mode LO, ainsi que celles de la contrainte correspondante le long de la cavité de diodes lasers de 3900  $\mu\text{m}$  sur deux embases différentes, AlN et CuW/AlN. Les résultats montrent qualitativement que l'embase d'AlN induit plus de contraintes au centre de la cavité que celle en bi-matériau (CuW/AlN). En revanche, au niveau des extrémités, les deux structures deviennent difficiles à comparer à cause du rapport signal sur bruit trop faible que présentent les mesures. Les valeurs des moyennes et écarts types, égales à  $44 \pm 15$  MPa et  $19 \pm 16$  MPa respectivement, ont été calculées sur l'intervalle 1000 à 3000  $\mu\text{m}$ . Les fortes incertitudes constatées confirment quantitativement le bruit observé sur les courbes. En effet, notre instrument possède une limite de résolution spectrale d'environ  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  avec un réseau de 1800 traits / mm, ce qui correspond à environ 30 MPa en termes d'incertitude sur la valeur de la contrainte.

A ceci s'ajoutent les erreurs introduites par la procédure de déconvolution des spectres qui influent également sur la précision de la détermination des positions des pics. Ainsi, nous avons remarqué que les incertitudes augmentent lorsqu'on inclut la contribution du phonon TO dans la déconvolution du spectre.

En comparant les figures 3-21 et 3-23, montrant respectivement les résultats fournis par les techniques de photoluminescence et de spectroscopie Raman, nous constatons que les valeurs des contraintes déterminées à partir de la première technique sont plus fiables, du fait des incertitudes beaucoup plus faibles par rapport à celles de la deuxième. Ceci nous amène à conclure que la technique de photoluminescence polarisée (PLP) est plus adaptée à la caractérisation des contraintes résiduelles que la spectroscopie Raman. A l'inverse de cette dernière, la PLP permet d'accéder à l'état de contrainte dans le matériau via les intensités détectés et non pas les positions des pics, ce qui est un avantage pour la mesure de contraintes de faibles valeurs.

Cependant, la spectroscopie Raman polarisée ou bien, dans sa version associée à la polarimétrie, reste un outil précis de caractérisation de contraintes suffisamment importantes. Nous en avons vu les performances sur les structures à base de Si et Ge dans la première partie de ce chapitre, nous verrons également, à titre d'exemple au chapitre IV, l'application du Raman polarimétrique à la détermination du tenseur des contraintes.

### C. Conclusion 3

Ce chapitre, dédié à la caractérisation des nano- et microstructures par spectroscopie Raman polarisée, nous a permis de tracer une voie possible non seulement quant au choix des approches de caractérisation possibles, mais également pour la compréhension physique des phénomènes qui entrent en jeu. Ainsi, nous avons montré qu'il était tout à fait possible d'amplifier le signal Raman provenant d'une nanostructure à motifs sans faire recours à une sonde (pointe) d'exaltation, avec des facteurs d'exaltation comparables à ceux observés en SERS. En effet, ceci est réalisable lorsque les structures sont de taille nanométrique, grâce à l'excitation de résonances électromagnétiques. Cependant, le contrôle des états de polarisation incidente et diffusée est également indispensable ; l'angle d'incidence et la géométrie des nanostructures sont aussi importants pour une exaltation efficace. Tous ces paramètres ont été pris en compte lors de l'analyse des NL de SOI présentés ci-dessus. Une modélisation physique de l'amplification observée a été aussi réalisée. Elle suggère une analogie étroite entre la technique TERS, basée sur l'exaltation du signal Raman par une nanosonde, et le phénomène de résonances de Mie mis en évidence. Ceci permet de conclure qu'il est possible d'observer « de l'effet TERS » lorsque le matériau sondé est de taille nanométrique, et de ce fait, représente à la fois la nanosonde et l'élément à caractériser. Profitant de l'effet d'amplification du signal, nous avons ensuite mesuré les contraintes dans ces mêmes structures ; les résultats obtenus se sont avérés en adéquation avec ceux fournis par la technique diffraction des rayons X, en tenant compte de la différence entre les deux techniques. De même, nous avons cartographié le tenseur des contraintes dans des micro-fils et micro-disques de germanium (matériau fortement absorbant, à la différence du silicium). Les études sur ces structures ont montré une fois de plus que la nature et la grandeur des contraintes dépendent non seulement des effets d'interface (la différence des paramètres de maille entre la couche sondée et le substrat), mais aussi de leur géométrie. Un modèle mécanique, dérivé du modèle analytique de Hu, a permis de confirmer les effets de changement de nature des contraintes (tension – compression), observés expérimentalement dans les MF. Ce modèle explique aussi l'augmentation de la contrainte observée aux extrémités du guide, due l'apparition d'une composante verticale. Rappelons que ces structures ont été conçues pour l'élaboration des cavités laser dont la longueur d'onde d'émission dépend fortement de la grandeur et la répartition de la contrainte. Après les « nano- » et « micro-caractérisations » de structures à base de Si et Ge, nous nous sommes

intéressés à la détermination de contraintes résiduelles dans des cavités des diodes laser à base de GaAs. A cet effet, nous avons montré que la photoluminescence polarisée est la méthode la mieux adaptée pour ce type d'applications, comparée à la spectroscopie Raman : d'un côté, car cette dernière technique est limitée par sa résolution spectrale, et d'un autre, car le dopage du GaAs entraîne le couplage plasmons – phonons et, par conséquent, ne permet pas l'exploitation de la réponse Raman du phonon TO. Nous avons appliqué avec succès la technique de la photoluminescence polarisée pour déterminer l'anisotropie (différence) des contraintes dans des cavités GaAs de différentes longueurs et brasées sur embases de nature diverse. Les résultats obtenus se sont trouvés en parfait accord avec les simulations par éléments finis et nous ont permis de tirer des conclusions sur l'influence de l'embase sur la grandeur des contraintes induites. L'ensemble de ces études a qualifié la spectroscopie Raman et la photoluminescence polarisées comme des techniques précises de caractérisation de nano- et micro-structures à base de semiconducteurs cubiques (Si, Ge et GaAs) présentant des contraintes mécaniques induites ou résiduelles, allant de 15 MPa à plus de 1200 MPa.

## Bibliographie

- [1] *F. Andrieu, O. Weber, T. Ernst, O. Faynot, S. Deleonibus, Microelectronic Engineering* 84 (2007) 2047–2053
- [2] *Mohammad Montazeri, Melodie Fickenscher, Leigh M. Smith, Howard E. Jackson, Jan Yarrison-Rice, Jung Hyun Kang, Qiang Gao, H. Hoe Tan, Chennupati Jagadish, Yanan Guo, Jin Zou, Mats-Erik Pistol, and Craig E. Pryor, Nano Lett.* 2010, 10, 880–886
- [3] *M. V. Fischetti, F. Ga´miz, W. Ha¨nsch, J. Appl. Phys.* 92, 7320 (2002)
- [4] *Moutanabbir O, Reiche M, Hähnel A, Erfurth W, Gösele U, Motohashi M, Tarun A, Hayazawa N and Kawata S* 2010 *Nanotechnology* **21** 134013
- [5] *Baudot S, Andrieu F, Rieutord F and Eymery J*, 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 114302
- [6] *Poborchii V, Tada T, Morita Y, Kanayama T and Geshev P I* 2011 *Phys. Rev. B* **83** 153412
- [7] *Cao L, Nabet B and Spanier J E* 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 157402
- [8] *Fréchet J and Carraro C* 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161404(R)
- [9] *Zhang D, Wu J, Lu Q, Gutierrez H R and Eklund P C* 2010 *Nanotechnology* **21** 315202
- [10] *Wokaun A* 1984 *Solid State Physics* vol 38, ed H Ehrenreich and D Turnbull (Orlando: Academic Press) p 223
- [11] *Van de Hulst H C* 1981 *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover)
- [12] *Meier M and Wokaun A* 1983 *Opt. Lett.* **8** 581

- [13] **Barber P W, Chang R K and Massoudi H** 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 997
- [14] **Wokaun A, Gordon J P and Liao P F** 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 957
- [15] **Murphy D V and Brueck S R J** 1983 *Opt. Lett.* **8** 494
- [16] **Wang D S, Chew H and Kerker M** 1980 *Appl. Opt.* **19** 2256
- [17] **Otto A** 1984 *Light Scattering in Solids IV: Topics in Advanced Physics* vol 54 ed **M Cardona and G Güntherodt** (Berlin: Springer-Verlag) p 289
- [18] **Kuzik L A, Yakovlev V A and Mattei G** 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1830
- [19] **Meier M, Wokaun A and Liao P F** 1985 *J. Opt. Soc. Am. B* **2** 931
- [20] **Kane Yee** IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 14 (1966), p. 302-307
- [21] **Martin Y C, Hamann H F and Wickramasinghe H K** 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5774
- [22] **Ossikovski R, Nguyen Q and Picardi G** 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045412
- [23] **Lee H and Jones E D** 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3153
- [24] **R. Ossikovski, Q. Nguyen, G. Picardi, J. Schreiber<sup>2</sup> and P. Morin<sup>3</sup>, J. Raman Spectrosc (2008) 39 661–672**
- [25] **E. Bonera, M. Fanciulli, and D.N. Batchelder**, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3377 (2002); *J. Appl. Phys.* **94**, 2729 (2003).
- [26] **Zaidi S H, Chu A S and Brueck S R J** 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6997
- [27] **Liu F M, Ren B, Wu J H, Yan J W, Xue X F, Mao B W and Tian Z Q** 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 502



- [28] **M. Kanoun, C. Busseret, A. Poncet, A. Souifi, T. Baron, E. Gautier**, *Solid-State Electronics* **50** (2006) 1310–1314
- [29] **P. Boucaud, M. El Kurdi, S. Sauvage, M. de Kersauson, A. Ghrib, X. Checoury**, *Nature Photonics* **7**, 162 (2013)
- [30] **Szu-Lin Cheng, Gary Shambat, Jesse Lu, Hyun-Yong Yu, Krishna Saraswat**, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 211101 (2011).
- [31] **Jifeng Liu, Xiaochen Sun, Rodolfo Camacho-Aguilera, Lionel C. Kimerling, and Jurgen Michel**, *Opt. Lett.* **35**, 679-681 (2010)
- [32] **M. de Kersauson, M. El Kurdi, S. David, X. Checoury, G. Fishman, S. Sauvage, R. Jakomin, G. Beaudoin, I. Sagnes, and P. Boucaud**, *Opt. Express* **19**, 17925-17934 (2011)
- [33] **Ingrid De Wolf, H. E. Maes, and Stephen K. Jones**, *J. Appl. Phys.* **79**, 7148 (1996)
- [34] **S. M. Hu**, *J. Appl. Phys.* **50**, 4661 (1979)
- [35] **J. Z. Jiang, H. Lindelov, and L. Gerward**, *Phys. Rev. B* **65** 161202(R)
- [36] **F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, Fred H. Pollak, and Manuel Cardona**, *Phys. Rev. B* **5**, 594–610 (1972)
- [37] **A. Ghrib, M. de Kersauson, M. El Kurdi, R. Jakomin, G. Beaudoin, S. Sauvage, G. Fishman, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, I. Sagnes, and P. Boucaud**, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 201104 (2012).
- [38] **J. S. Xia, Y. Ikegami, K. Nemoto, and Y. Shiraki**, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 141102 (2007)
- [39] **R.A. Mair, R. Prepost, H. Tang, E.L. Garwin, T. Maruyama, G. Mulhollan**, *Physics Letters A*, **212** (1996), 231-236

- [40] **Leandro R. Tessler, Claudine Hermann, Georges Lampel, Yves Lassailly, Chantal Fontaine, Emmanuelle Daran, and Antonio Muñoz-Yagüe**, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 895 (1994);
- [41] **M. J. Seong, A. Mascarenhas, and J. M. Olson**, *Phys. Rev. B*, **63**, 235205(2001)
- [42] **Colbourne Paul D and Cassidy Daniel T**, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 29(1993), 26-67
- [43] **Julien LeClecH, Daniel T. Cassidy, Michel Biet, Francois Laruelle, Mauro Bettiati, Jean-Pierre Landesman**, *International Conference, EuroSimE*, 5464589(2010), p 1 - 6
- [44] **G. Abstreiter, E. Bauser, A. Fischer, and K. Ploog**, *Appl. Phys.* **16** 345-352(1978)
- [45] **G. Braunstein, D. Tuschel, Samuel Chen, and S.-Tong Lee**, *J. Appl. Phys.* **66**, 3515 (1989)
- [46] **R. A. Muñoz-Hernández, S. Jiménez-Sandoval, G. Torres-Delgado, C. Roch, X. K. Chen, and J. C. Irwin**, *J. Appl. Phys.* **80**, 2388 (1996)
- [47] **Mooradian A., and G. B. Wright**, *Solid. State Comm.* **4**, 431-434 (1966)
- [48] **Hiroshi Harima, Shin-ichi Nakashima, and Tomoki Uemura**, *J. Appl. Phys.* **78**, 1996 (1995)
- [49] **E. Burstein, A. Pinczuk, AND S. Iwasa**, *Phys Rev Vol 157, number 15*, (1967)
- [50] **A. G. Rodríguez, H. Navarro-Contreras, and M. A. Vida**, *J. Appl. Phys.* **90**, 4977 (2001)
- [51] **Kam Wan and Jeff F. Young**, *Phys. Rev. B*, **41**, 10772–10779 (1990)

- [52] **M. de Kersauson, R. Jakomin, M. El Kurdi, G. Beaudoin, N. Zerounian, F. Aniel, S. Sauvage, I. Sagnes, and P. Boucaud**, *J. Appl. Phys.* **108**, 023105(2010).
- [53] **P. Boucaud, M. El Kurdi, A. Ghrib, M. Prost, M. de Kersauson, S. Sauvage, F. Aniel, X. Checoury, G. Beaudoin, L. Largeau, I. Sagnes, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski**, *Photon. Res.* **1**, 102 (2013)
- [54] **Masahiko Kondow, Kazuhisa Uomi, Atsuko Niwa, Takeshi Kitatani, Seiji Watahiki and Yoshiaki Yazawa** , *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) pp. 1273-1275
- [55] **S. C. Jain, M. Willander, and H. Maes**, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 641 (1996).
- [56] **S. M. Hu**, *J. Appl. Phys.* **50**, 4661 (1979).
- [57] **A. Fischer and H. Richter**, *J. Appl. Phys.* **75**, 657 (1994).
- [58] **A. Atkinson, T. Johnson, A. H. Harker, and S. C. Jain**, *Thin Solid Films* **274**,106 (1996).
- [59] **D. E. Aspnes and A. A. Studna**, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).



## **Chapitre IV :**

**Le Raman polarimétrique : optimisation  
de la calibration du système et  
application à la mesure des contraintes.**

# SOMMAIRE

|   |            |
|---|------------|
| <b>A. Introduction sur la calibration du système.....</b>   | <b>132</b> |
| 1. Calcul du vecteur de Stokes : méthode de Fourier.....  | 132        |
| 2. Intérêt de la calibration.....   | 135        |
| <b>B. Calibration expérimentale de l'instrument à 514 nm.....</b>   | <b>135</b> |
| 1. Calibration sur la raie Rayleigh (diffusion élastique) .....   | 137        |
| 1.1. Modélisation de la réponse polarimétrique de l'instrument. ....  | 139        |
| 1.2. Réponse polarimétrique avec correction .....   | 141        |
| 2. Calibration sur une raie Raman : diffusion inélastique .....   | 143        |
| 2.1. Calibration de la voie de détection .....  | 144        |
| 2.2. Calibration de la voie d'émission. ....  | 148        |
| 2.3. Modélisation de l'effet de dépolarisation de l'élément de référence .....                              | 149        |
| 2.4. Optimisation de la durée de calibration .....  | 153        |
| <b>C. Réponse polarimétrique et contraintes .....</b>   | <b>156</b> |
| 1. Détermination du tenseur des contraintes dans un alliage SiGe par spectroscopie<br>Raman polarisée ..... | 156        |
| 2. Etude de la réponse polarimétrique d'un alliage SiGe contraint .....                                     | 162        |
| <b>D. Conclusion 4 .....</b>  | <b>166</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>   | <b>168</b> |

Nous connaissons bien les nombreux avantages que nous offre la spectroscopie Raman en termes de micro-analyse de matériaux. En particulier, c'est une technique de caractérisation qui ne nécessite pas de traitement de l'échantillon au préalable. Par ailleurs, du fait de l'utilisation de sources excitatrices monochromatiques généralement polarisées, de même que de la règle de sélection fondamentale, le facteur « polarisation de la lumière » devient très vite un acteur important dans la description physique de l'effet Raman sur certains types de matériaux tels que les semi-conducteurs. Ceux-ci possèdent des axes et centres de symétrie différents et, suivant la polarisation de la lumière excitatrice, fournissent des réponses différentes en termes d'intensité du signal détecté. Ainsi, dans les spectromètres Raman « classiques », on insère typiquement des polariseurs ou lames de retard pour contrôler les états de polarisation de la lumière incidente et diffusée : c'est la technique de spectroscopie Raman polarisée, présentée dans les chapitres I et II. Les composants optiques insérés contrôlent les états de polarisation rectiligne, considérées totalement polarisés ; cependant, il s'agit là d'une hypothèse simplificatrice car, expérimentalement, les polariseurs (ou polaroids) ne sont jamais parfaits, donc polarisent uniquement partiellement la lumière, alors que les autres composants sur le chemin optique (lames séparatrices, objectifs, lentilles, miroirs...) modifient potentiellement l'état de polarisation du rayonnement.

Pour contrôler pleinement la polarisation, de même que pour prendre en compte tous ses effets dans l'appareil, il nous faut réaliser (et calibrer) un instrument, capable de nous donner des informations précises sur l'échantillon à caractériser quels que soient les éléments polarisants utilisés ou le chemin optique suivi. C'est le concept du Raman « polarimérique », combinaison d'un spectromètre Raman « classique » et d'un polarimètre de Mueller (complet ou incomplet). En outre, pour décrire parfaitement une lumière partiellement polarisée dans le but de modéliser l'intensité du signal Raman, on doit avoir recours au formalisme de Stokes. En effet, ce formalisme, basé sur le calcul des vecteurs de Stokes à partir des mesures d'intensité, nous permet d'exprimer la matrice de Mueller-Raman des structures à caractériser (après une procédure de calibration appropriée). Pour atteindre cet objectif, la méthode de calibration classique du spectromètre Raman qui consiste à vérifier expérimentalement la fréquence d'un mode de vibration connu n'est plus suffisante. Ainsi dans ce chapitre, nous présentons une nouvelle méthode de calibration du Raman polarimétrique. Celle-ci a été initiée durant les travaux de thèse précédente, mais nous l'avons complétée, optimisée et menée à terme.

Après une brève introduction sur la calibration de l'instrument, les bases mathématiques, établissant le lien entre les intensités mesurées et les vecteurs de Stokes

obtenus, seront posées. Ensuite, nous appliquerons en phase expérimentale le formalisme développé pour calibrer l'instrument. Enfin, nous terminerons ce chapitre par une étude de la réponse polarimétrique de l'appareil à partir de la mesure directe des intensités Raman sur un échantillon représentant une structure semi-conductrice contrainte. Dans un premier temps, cette étude sera faite en Raman polarisé ; les résultats obtenus seront ensuite comparés avec ceux fournis par la méthode du Raman polarimétrique afin de valider celle-ci. Une telle comparaison d'approches nous permettra de voir l'impact des états de polarisation générés et détectés dans l'instrument complet vis-à-vis de la problématique de la détermination expérimentale des contraintes.

## A. Introduction sur la calibration du système.

Comme nous l'avons souligné, une nouvelle méthode de calibration s'avère nécessaire pour la mesure de la matrice de Mueller-Raman des structures à caractériser. La calibration consistera donc à déterminer les matrices de calibration de la voie de d'émission  $\mathbf{W}$  (matrice de Mueller de tous les éléments optiques traversés par la lumière incidente jusqu'à l'échantillon) et de détection  $\mathbf{A}$  (matrice de Mueller de l'ensemble des éléments optiques traversés par la lumière diffusée jusqu'au détecteur). Pour ce faire, suivant la configuration actuelle de l'instrument, nous avons développé une approche originale qui consiste à déterminer, dans un premier temps, la matrice de Mueller  $\mathbf{A}$  et, ensuite, celle du système complet. La matrice  $\mathbf{W}$  est ensuite obtenue à partir des deux matrices précédentes. Nous exposons la méthodologie adoptée pour évaluer ces matrices.

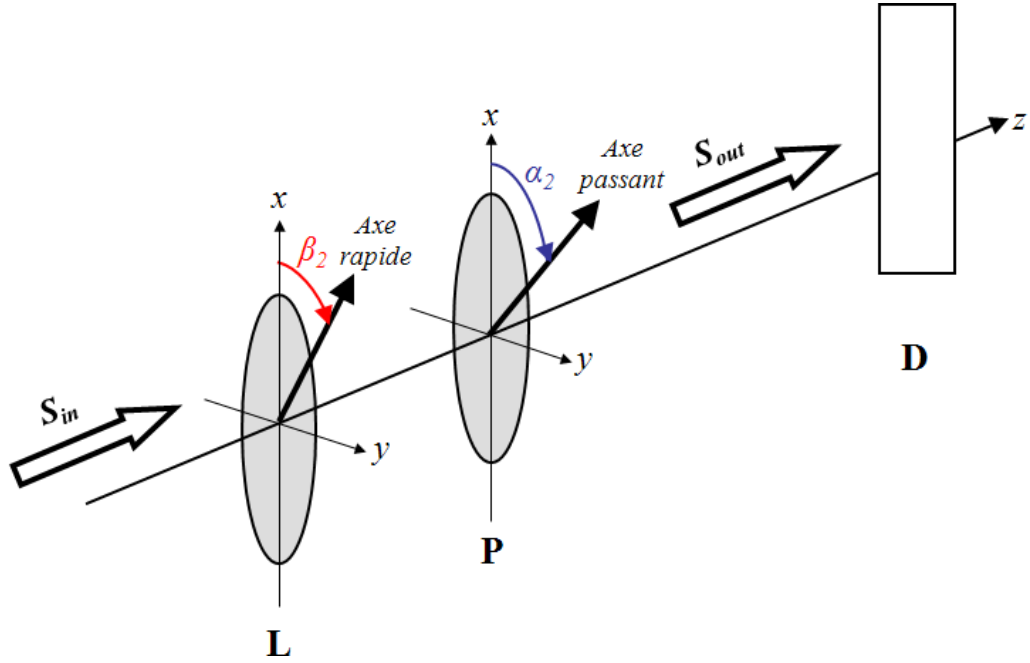
### 1. Calcul du vecteur de Stokes : méthode de Fourier.

La détermination des matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{W}$  va se faire par le calcul du vecteur de Stokes, noté  $\vec{S}$ . Afin d'évaluer ses composantes à partir des intensités détectées, nous avons adopté la méthode par analyse de Fourier. Il est important de noter à ce niveau que le polarimètre que nous avons choisi d'intégrer au sein du spectromètre Raman est constitué d'une lame tournante  $\mathbf{L}$ , de retard  $\delta_2$ , et d'azimut  $\beta_2$ , et d'un polariseur fixe  $\mathbf{P}$ , d'azimut  $\alpha_2$  (figure 4-1). L'ensemble  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{P}$  constitue le bloc **PSA** (*Polarized State Analyzer* en anglais). Pour le **PSA**, on peut alors écrire la relation suivante :



$$\vec{S}_{out} = M_P \cdot M_R \cdot \vec{S}_{in} \quad 4-1$$

où  $\vec{S}_{in}$  et  $\vec{S}_{out}$  sont, respectivement, les vecteurs de Stokes en entrée et en sortie du **PSA**,  $M_P$  et  $M_R$  sont les matrices de Mueller respectives du polariseur et de la lame de retard. Elles sont données par les expressions suivantes



**Figure 4-1** : Schéma optique du PSA. **L** : lame tournante de retard  $\delta$  et d'azimut  $\beta_2$ ; **P** : polariseur fixe d'azimut  $\alpha_2$ ; **D** : détecteur

$$M_P = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos 2\alpha_2 & \sin 2\alpha_2 & 0 \\ \cos 2\alpha_2 & \cos^2 2\alpha_2 & \cos 2\alpha_2 \sin 2\alpha_2 & 0 \\ \sin 2\alpha_2 & \cos 2\alpha_2 \sin 2\alpha_2 & \sin^2 2\alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 4-2$$

$$M_R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\beta_2 + \sin^2 2\beta_2 \cos \delta_2 & \sin 2\beta_2 \cos 2\beta_2 (1 - \cos \delta_2) & -\sin 2\beta_2 \sin \delta_2 \\ 0 & \sin 2\beta_2 \cos 2\beta_2 (1 - \cos \delta_2) & \sin^2 2\beta_2 + \cos^2 2\beta_2 \cos \delta_2 & \cos 2\beta_2 \sin \delta_2 \\ 0 & \sin 2\beta_2 \sin \delta_2 & -\cos 2\beta_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{bmatrix} \quad 4-3$$

L'intensité détectée peut être exprimée à travers les fonctions trigonométriques sinus et cosinus de l'azimut  $\beta_2$  de la lame d'onde.

$$I(\beta_2) = H_0 + H_{2C} \cos(2\beta_2) + H_{2S} \sin(2\beta_2) + H_{4C} \cos(4\beta_2) + H_{4S} \sin(4\beta_2) \quad 4-4$$

On peut, de plus, montrer que les coefficients  $H_0$ ,  $H_{2C}$ ,  $H_{2S}$ ,  $H_{4C}$  et  $H_{4S}$ , appelés coefficients de Fourier, sont reliés linéairement au vecteur de Stokes  $S_{in} = [S_0 \ S_1 \ S_2 \ S_3]^T$  par les relations suivantes :

$$\begin{bmatrix} H_0 \\ H_{4C} \\ H_{4S} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & T_{12} & T_{13} \\ 0 & T_{22} & T_{23} \\ 0 & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \end{bmatrix} \quad et \quad S_3 = \frac{2H_{2C}}{\sin(\delta_2)\sin(2\alpha_2)} = \frac{-2H_{2S}}{\sin(\delta_2)\sin(2\alpha_2)} \quad 4-5$$

où

$$T_{12} = \frac{1}{4} \cos 2\alpha_2 (1 + \cos \delta_2) \quad 4-6A$$

$$T_{13} = \frac{1}{4} \sin 2\alpha_2 (1 + \cos \delta_2) \quad 4-6B$$

$$T_{22} = m_{33} = \frac{1}{4} \cos 2\alpha_2 (1 - \cos \delta_2) \quad 4-6C$$

$$T_{32} = -m_{23} = \frac{1}{4} \sin 2\alpha_2 (1 - \cos \delta_2) \quad 4-6D$$

Nous voyons aisément que la relation 4-4 est sous forme de développement en série de Fourier. Etant donné que l'intensité détectée par rotation de la lame de retard est de période  $\pi$ , il devient possible de calculer les coefficients de Fourier à partir des équations 4-7 par l'acquisition de  $N$  spectres Raman pour chaque position  $i = 1, 2, \dots, N$  de la lame correspondant à un azimut de  $i\Delta\beta_2$ , avec  $\Delta\beta_2 = \pi / N$  comme pas de rotation. Ainsi, nous pouvons remonter aux composantes du vecteur de Stokes  $\vec{S}_{in}$  grâce aux relations 4-5 et 4-6.

$$H_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i \quad 4-7A$$

$$H_{nS} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \sin(n\beta_2^i) \quad 4-7B$$

$$H_{nC} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \cos(n\beta_2^i) \quad 4-7C$$

Les intensités  $I_i$  ( $i = \{0, 1, \dots, N\}$ ) sont relevées sur les spectres pour chaque position  $i$  de la lame.

## 2. Intérêt de la calibration.

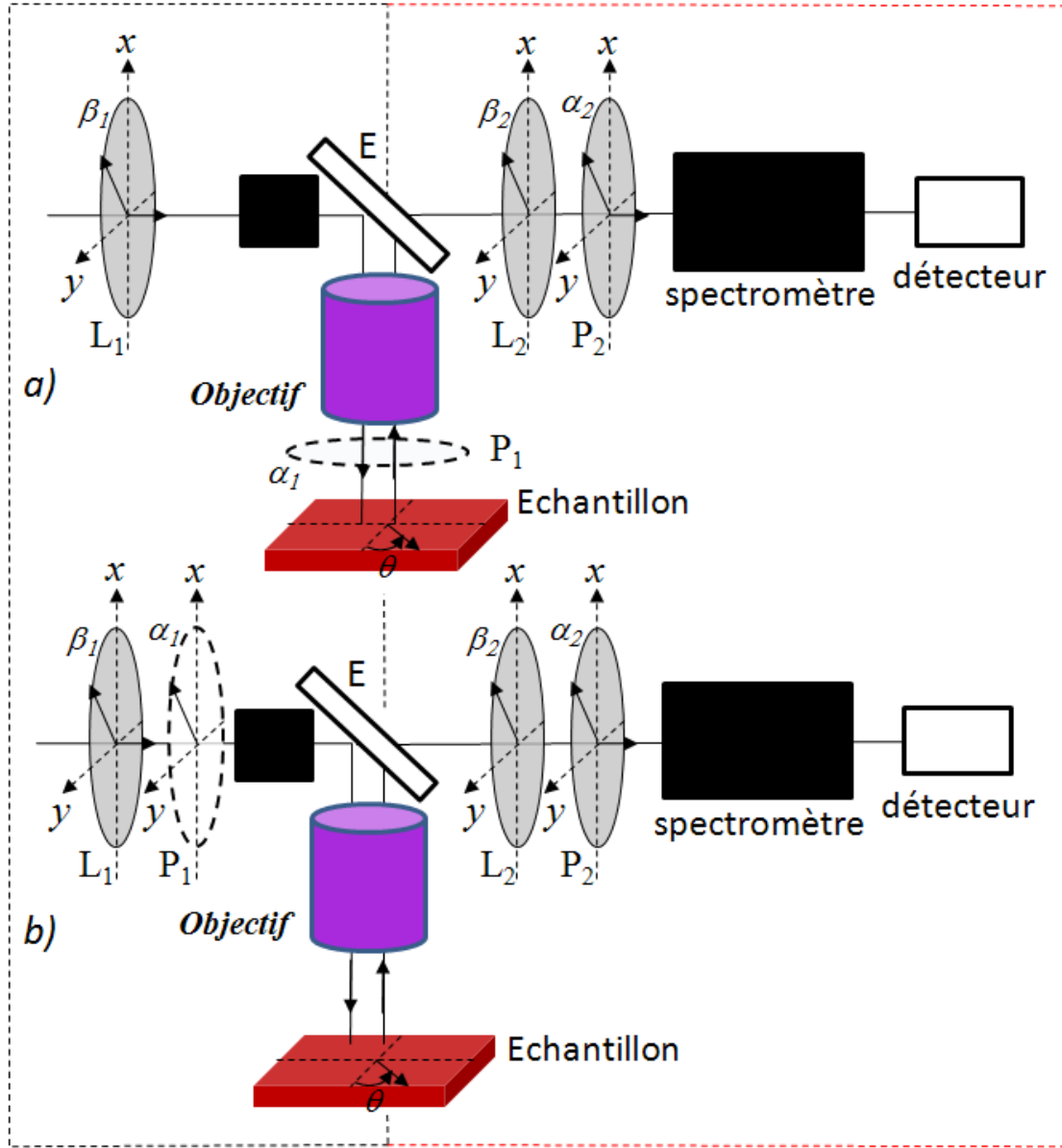
Il est important de remarquer que les matrices  $\mathbf{W}$  et  $\mathbf{A}$ , déterminées à partir de la méthode de Fourier, décrivent complètement la réponse polarimétrique de l'ensemble de l'instrument et non seulement des contrôleurs de polarisation PSG ou PSA. En effet, notre polarimètre, constitué par le PSG et le PSA, est implémenté dans le spectromètre Raman. L'ensemble de l'appareil (polarimètre plus spectromètre) contient d'autres éléments optiques tels que filtres *Edge* ou *Notch*, miroirs, filtres interférentiels ou de densité, lentilles, réseaux de diffraction, etc. pouvant potentiellement induire des modifications dans les états de polarisation des rayonnements incident et diffusé, ne serait-ce qu'à cause des revêtements antireflet déposés sur certaines de ces optiques. Ceci laisse entrevoir que la calibration va également dépendre de la longueur d'onde de la source excitatrice, ainsi que du type de lumière diffusée (diffusion élastique ou inélastique).

## B. Calibration expérimentale de l'instrument à 514 nm.

Pour calibrer l'instrument, nous avons d'abord déterminé la matrice de détection  $\mathbf{A}$  en insérant un polariseur tournant  $P_1$  entre l'objectif et l'échantillon ; cf. figure 4-2a. Pour chaque azimuth du polariseur  $P_1$ , nous faisons tourner la lame retard  $\mathbf{L}_2$  ( $\lambda / 4$  à 550 nm) de  $0^\circ$  à  $180^\circ$  par pas de  $5^\circ$  avec le polariseur  $P_2$  fixe, d'azimut  $\alpha_2$  égal à  $0^\circ$  (rappelons que  $\mathbf{L}_2$  et  $P_2$  constituent le PSA). A chaque position de lame  $\mathbf{L}_2$ , cinq spectres d'intensité sont moyennés ; ainsi une rotation de  $0$  à  $\pi$  permet d'obtenir le vecteur de Stokes en sortie. Le polariseur  $P_1$  génère une polarisation rectiligne, représentée par un vecteur de Stokes de la forme

$$\vec{S}_{inc} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos(\alpha_1) \\ \sin(\alpha_1) \\ 0 \end{bmatrix}$$

4-8



**Figure 4-2 :** Schéma du polarimètre de Mueller implémenté dans le spectromètre Raman.  $L_1$  (resp.  $L_2$ ): lame de retard (quart d'onde à 550 nm), d'orientation  $\beta_1$  (resp.  $\beta_2$ ) ;  $P_1$  (resp.  $P_2$ ) : polariseur tournant (fixe) d'azimut  $\alpha_1$  ( $\alpha_2$ ),  $E$  : Filtre « edge »,  $\theta$  : azimut de l'échantillon. La ligne en pointillé noir (rouge) représente le compartiment d'émission (détection)

En sortie du spectromètre, l'intensité détectée est donc donnée par la relation suivante :

$$\vec{S}_{out} = A\vec{S}_{inc} \quad 4-9$$

$A$  est la matrice du bras de sortie (ou de détection), autrement dit la matrice de Mueller de l'ensemble des éléments optiques traversés par la lumière diffusée à partir du polariseur  $P_1$  (figure 4-2a) jusqu'à la sortie du spectromètre. En connaissant les états de polarisation générés par  $P_1$ , et en calculant par la méthode de Fourier les vecteurs de Stokes détectés, on extrait facilement la matrice  $A$ .

Une fois la matrice  $A$  déterminée, le polariseur  $P_1$  est placé à l'entrée du laser, après la lame demi-onde  $L_1$  du PSG (figure 4-2b). Le vecteur de Stokes en sortie du spectromètre devient alors

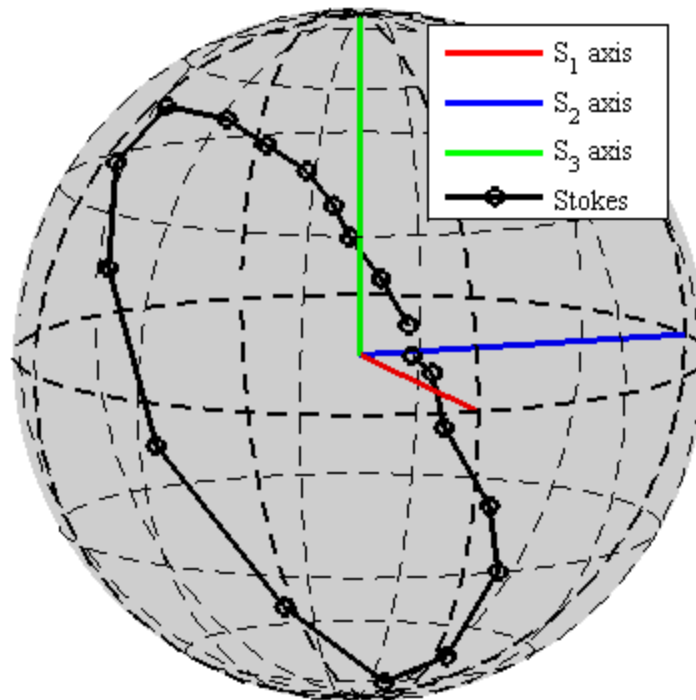
$$\vec{S}_{out} = AM_s W \vec{S}_{in} \quad 4-10$$

$W$  est la matrice du bras d'entrée (ou d'excitation), autrement dit la matrice de Mueller de l'ensemble de tous les éléments optiques traversés par la radiation incidente à partir du polariseur  $P_1$  jusqu'à la sortie de l'objectif ;  $M_s$  est la matrice de Mueller de l'échantillon. Le vecteur  $\vec{S}_{in}$  représente le vecteur de Stokes généré par le polariseur  $P_1$ . Connaissant  $S_{in}$ , toujours donné par l'équation 4-8, la matrice du bras de sortie  $A$  mesurée précédemment, ainsi que la matrice de Mueller de l'échantillon de référence utilisé (un miroir dichroïque ou un substrat de silicium), nous pouvons déterminer la matrice de Mueller  $W$  à partir de l'ensemble des vecteurs de Stokes  $\vec{S}_{out}$  définis par l'équation 4-10 et calculés par la méthode de Fourier. Une fois les matrices  $W$  et  $A$  déterminées, l'appareil est calibré et nous pourrions déduire la matrice de Mueller-Raman de l'échantillon étudié.

### 1. Calibration sur la raie Rayleigh (diffusion élastique)

En utilisant la méthodologie précédente, nous avons, dans un premier temps, décidé de calibrer l'appareil à partir des intensités spectrales issues de la raie Rayleigh (diffusion inélastique de la lumière). Cette décision a été prise grâce au rapport signal sur bruit très confortable que nous offre cette raie. Ceci nous a ainsi permis de réduire la durée de la procédure de calibration. L'échantillon de référence utilisé dans ce cas est un miroir dont la

matrice de Mueller est simplement l'identité. Les vecteurs de Stokes obtenus à chaque azimuth du polariseur  $P_1$  sont affichés sur la sphère de Poincaré (figure 4-3). Il est à rappeler que chaque point sur la sphère est le résultat d'une moyenne de cinq vecteurs de Stokes.



**Figure 4-3 :** Vecteurs de Stokes sur la sphère Poincaré, issus de la réponse propre de l'appareil en diffusion Rayleigh à 514,5 nm. Polariseur  $P_1$  en position 1 (cf. figure 4-2a).

Cette figure montre que la réponse propre du bras de sortie de l'appareil relève d'effets de retardance (ou biréfringence) élevées, car le plan formé par l'ensemble des vecteurs Stokes (formant une ellipse) est clairement incliné par rapport au plan équatorial. Nous pouvons y voir également que les points successifs formant l'ellipse sont irrégulièrement répartis, signe de la présence d'effets de dichroïsme (ou diatténuation) dans notre instrument. De plus, le centre de cette ellipse ne coïncide pas avec le celui de la sphère, ce qui révèle un désalignement des axes propres des éléments biréfringent et dichroïque, c'est-à-dire que les repères propres de ces éléments ne sont pas confondus. La dépolarisation, quant à elle, se manifeste par la présence de points à l'intérieur de la sphère (les points à l'extérieur sont non physiques, car correspondant à une « surpolarisation », et résultent des erreurs expérimentales). Compte tenu de la mise en évidence de la présence simultanée de ces trois effets de base polarimétriques (biréfringence, dichroïsme et dépolarisation), il est important,

voire primordial, de modéliser la réponse polarimétrique de notre appareil, du moins en régime de diffusion Rayleigh.

### 1.1. Modélisation de la réponse polarimétrique de l'instrument.

Suite aux différentes propriétés optiques constatées dans la réponse polarimétrique propre de l'instrument, nous avons décidé d'apporter des corrections dans le signal détecté. En effet, une réponse correcte de l'instrument devrait se traduire par l'ensemble des vecteurs de Stokes disposés sur l'équateur de la sphère de Poincaré. Pour ce faire, la décomposition de Lu et Chipman [1] apparaît comme un outil approprié, car elle permet de discriminer les trois propriétés polarimétriques dans une matrice de Mueller brute ; son inconvénient réside dans la non commutativité des trois propriétés, une fois séparées. Physiquement, la discrimination de ces trois effets n'est possible que si l'on connaît a priori l'ordre de positionnement de l'élément dépolarisant par rapport à l'élément dichroïque suivant la direction de propagation de la lumière. Comme dans notre appareil nous avons plusieurs éléments optiques sur le chemin parcouru par le laser qui sont susceptibles de créer de tels effets, nous avons décidé de tester toutes les combinaisons possibles en s'inspirant des méthodes de décompositions polaire [1] et inverse [2]. La matrice de Mueller « brute » de la voie de détection  $A$  peut s'écrire de la manière suivante :

$$A = M_{\Delta} M_D M_R \quad 4-11$$

avec  $M_{\Delta}$ ,  $M_D$  et  $M_R$  les matrices de Mueller respectives des éléments dépolarisant, dichroïque et biréfringent qui s'expriment comme suit

$$M_{\Delta} = \text{Diag}[1, 1, a, a] \quad 4-12A$$

$$M_D = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -D & 0 & 0 \\ -D & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{1-D^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{1-D^2} \end{bmatrix} \quad 4-12B$$

$$M_R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\beta) & \sin(\beta) \\ 0 & 0 & -\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{bmatrix} \quad 4-12C$$

Le coefficient de dépolariation  $a$  de la matrice  $M_A$ , est compris entre zéro et l'unité. Une valeur nulle de  $a$  signifie que le système se comporte comme un élément complètement dépolarisant (de rang 2) ;  $a$  égal à l'unité indique une absence totale de dépolariation. Lorsque  $a$  est compris entre ces deux valeurs, cela implique la présence d'une dépolariation partielle. Le retard  $\beta$  de la matrice  $M_R$  est compris entre 0 et 180°. Le dichroïsme  $D$  de la matrice  $M_D$ , indiquant le degré de sélectivité des états de polarisation agissant sur le système optique de détection (polarisation partielle) est une valeur comprise entre 0 et 1, tout comme  $a$ . Une valeur de  $D$  égale à zéro signifie l'absence de dichroïsme. Il est important de souligner que ces trois matrices ne commutent que si les axes propres des éléments polarisants produisant ces trois effets sont confondus. Dans le cas contraire, il est important de prendre en compte le désalignement en tournant les repères de ces éléments d'un angle  $\theta$  à l'aide de la matrice de rotation suivante

$$M_{rot} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 4-13$$

Ainsi les matrices 4-12A, 4-12B et 4-12C, après l'ajout d'un degré de liberté supplémentaire  $\theta$ , deviennent

$$M_A(\theta_A) = M_{rot}(\theta_A)M_A M_{rot}(-\theta_A) \quad 4-14A$$

$$M_R(\theta_R) = M_{rot}(\theta_R)M_R M_{rot}(-\theta_R) \quad 4-14B$$

$$M_D(\theta_D) = M_{rot}(\theta_D)M_D M_{rot}(-\theta_D) \quad 4-14C$$

Les équations 4-14, implémentées dans notre modèle, suggèrent l'utilisation des angles  $\theta_A$ ,  $\theta_R$  et  $\theta_D$  comme paramètres d'ajustement aux données expérimentales.



## 1.2. Réponse polarimétrique avec correction

Après une brève présentation du modèle polarimétrique, nous allons voir comment l'appliquer pour corriger les différents effets observés influençant la réponse propre de l'instrument. La procédure de correction suivie (comprenant la calibration) est la suivante :

- Acquisition des pics d'intensité de la raie Rayleigh, pour chaque orientation du polariseur  $P_1$ , correspondant à un azimuth de rotation (de  $0^\circ$  à  $180^\circ$  ; pas de  $5^\circ$ ) de la lame quart d'onde  $L_2$  du PSA (cf. figure 4-2).
- Calcul du vecteur de Stokes à partir des intensités mesurées par la méthode de Fourier, pour chaque orientation azimutale du polariseur  $P_1$ .
- Correction de l'ensemble des vecteurs de Stokes en présentant la matrice  $A$  comme dans l'équation 4-11, équation qui découle des méthodes de décompositions directe et inverse utilisant les paramètres d'ajustement  $(\beta, a, D, \theta, \beta_2)$ .

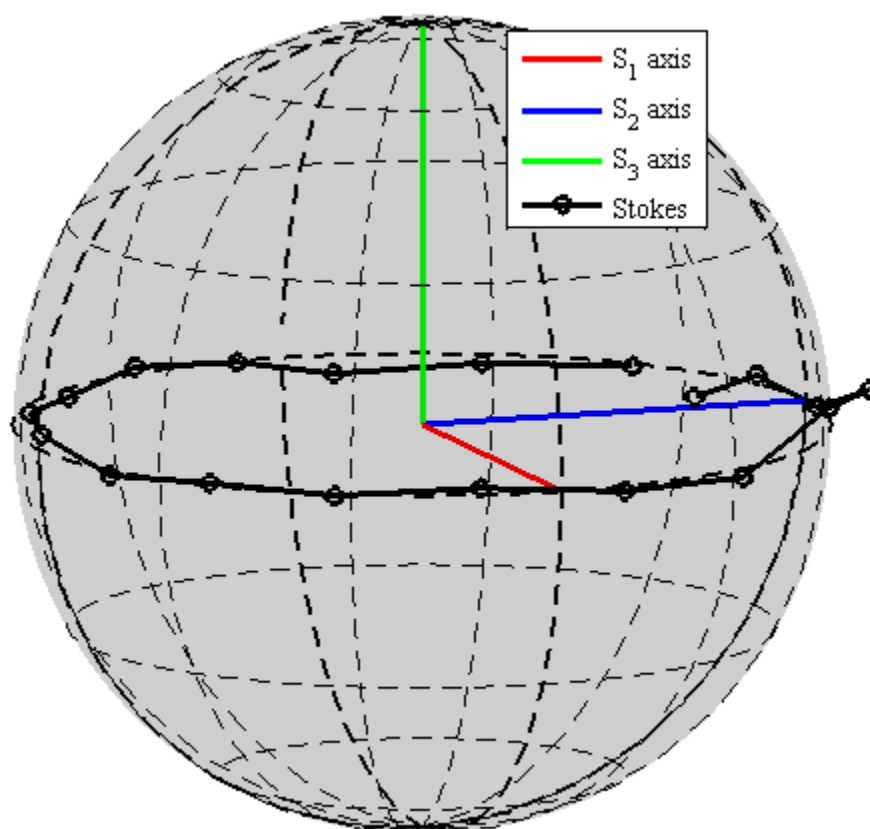
La correction à proprement parler de la réponse polarimétrique de l'appareil se fait ensuite par minimisation numérique de la distance euclidienne moyennée  $\Delta S$  entre les composantes des vecteurs de Stokes mesurés et calculés (normalisés par rapport au premier paramètre  $S_0$ ).

$$\Delta S(a, D, \beta, \theta, \theta_D, \theta_R, \beta_2) = \frac{\sum_{\alpha_1} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left( \frac{S_i^{\text{exp}}(\alpha_1)}{S_0^{\text{exp}}(\alpha_1)} - \frac{S_i^{\text{theo}}(\alpha_1)}{S_0^{\text{theo}}(\alpha_1)} \right)^2}}{N} \quad 4-15$$

Les variables  $\alpha_1$ ,  $N$ ,  $S^{\text{exp}}$ ,  $S^{\text{theo}}$  sont respectivement l'angle du polariseur  $P_1$  (placé entre l'objectif et l'échantillon), le nombre total d'orientations azimutales  $\alpha_1$  de la lame et les composantes du vecteur de Stokes mesuré et théorique. L'usage de l'équation 4-15 conduit aux résultats affichés sur la figure 4-4. Nous y remarquons une élimination quasi totale de l'angle d'inclinaison formé par le plan contenant les vecteurs de Stokes et le plan équatorial. Ceci est dû au paramètre d'ajustement  $\beta$  qui prend en compte les effets de retard induits par les éléments optiques présents dans l'instrument. En théorie, la valeur de  $\beta$  vaut  $0^\circ$  lorsque le système ne présente aucun effet de retard. Or, après correction, nous trouvons la valeur  $61,73^\circ$  qui atteste bien la présence d'un ou plusieurs déphaseurs. En effet, le spectromètre possède des miroirs avec des revêtements en couches minces qui augmentent la réflectivité dans la gamme spectrale 400 - 900 nm environ. Nous avons également dans le chemin optique deux filtres, interférentiel et *edge*, inclinés, ainsi qu'un réseau de diffraction de 1800 traits/mm qui

peuvent aussi contribuer à l'effet de biréfringence. A l'opposé du comportement dans la figure 4-3, la distribution des vecteurs de Stokes sur la sphère est bien plus uniforme sur la figure 4-4, ce qui révèle une compensation réussie des effets de dichroïsme. Nous trouvons une valeur de  $D$  égale à 0,67 au lieu de zéro. La valeur non nulle s'explique physiquement toujours par la présence, dans le chemin optique, des éléments énumérés auparavant.

Prenons l'exemple du filtre *edge* dont le rôle est d'atténuer très fortement (voire éliminer) le signal de la raie Rayleigh : son efficacité dépend de l'angle entre la normale à sa surface et la direction de propagation du laser d'excitation. Typiquement, dans la plupart des spectromètres Raman, ce filtre est fortement incliné. Il peut donc être représenté comme une lame à faces parallèles en incidence oblique or, c'est l'archétype d'un élément dichroïque induisant des transmissions / réflexion différentes pour les deux états propres de polarisation ( $p$  et  $s$ ) en vertu des relations de Fresnel bien connues.



**Figure 4-4 :** Vecteurs de Stokes sur la sphère Poincaré, issus de la réponse de l'appareil après la correction. Polariseur  $P_1$  en position 1 (cf. figure 4-2b).

Quant à la dépolarisation représentée par le paramètre  $a$  (tableau 4-1), elle reste relativement faible,  $100 \times (1 - 0,90)$ , soit environ 10 %. Ces valeurs ont été obtenues en considérant que la

matrice de la voie de détection est le produit des matrices  $\mathbf{M}_A \mathbf{M}_D \mathbf{M}_R$ , l'ordre (parmi un total des six possibles) qui a donné les meilleures précisions sur les composantes des vecteurs de Stokes pendant la calibration (tableau 4-2). Le paramètre de rotation des axes  $\theta_A$ ,  $\theta_R$  et  $\theta_D$  montrent que les trois effets polarimétriques sont relativement désorientés. Le paramètre  $\beta_2$ , angle initial de la lame quart d'onde, est évalué à  $-5,99^\circ$  au cours de la procédure d'optimisation. Des valeurs similaires ont été obtenues lors des études préliminaires durant les précédents travaux de thèse d'A. Frigout [3].

| Dichroïque |            | Déphaseur |            | Dépolariseur |            |
|------------|------------|-----------|------------|--------------|------------|
| $D$        | $\theta_D$ | $\beta$   | $\theta_R$ | $a$          | $\theta_A$ |
| 0,67       | -98,11     | 61,73     | -18,63     | 0,90         | -17,30     |

**Tableau 4-1 :** Paramètres de calibration de la voie de détection avec la raie Rayleigh.

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| $\Delta S_1$                             | $\Delta S_2$                             | $\Delta S_3$                             | $\Delta DOP$                               |
| $\langle  S_{1Exp} - S_{1Theo}  \rangle$ | $\langle  S_{2Exp} - S_{2Theo}  \rangle$ | $\langle  S_{3Exp} - S_{3Theo}  \rangle$ | $\langle  DOP_{Exp} - DOP_{Theo}  \rangle$ |
| 0,052                                    | 0,048                                    | 0,039                                    | 0,033                                      |

**Tableau 4-2 :** Précisions sur les composantes du vecteur de Stokes normalisé et du DOP après la calibration.

Les résultats précédents et leurs interprétations physiques suggèrent une forte sensibilité de la réponse de l'appareil à l'égard de la longueur d'onde du laser en diffusion Rayleigh, malgré l'avantage en gain de temps que cette dernière offre pour la calibration complète de l'instrument. De plus, le signal « utile » à nos recherches est celui de la diffusion Raman et non pas Rayleigh. En conséquence, nous avons également calibré la réponse polarimétrique de l'instrument en utilisant le signal Raman.

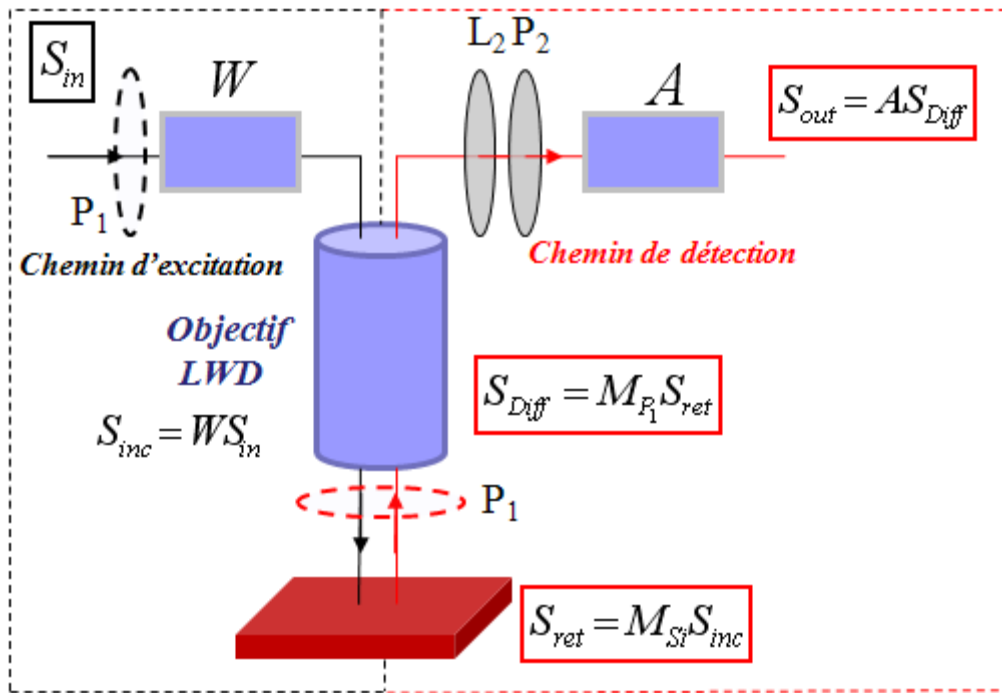
## 2. Calibration sur une raie Raman : diffusion inélastique

La calibration de l'appareil à partir de la diffusion Rayleigh a mis en évidence la présence de forts effets de dichroïsme, biréfringence et, dans une moindre mesure, dépolarisation. Ces effets sont majoritairement dus aux interactions entre l'état de polarisation de la lumière diffusée et les éléments optiques dans le chemin optique. Cependant, l'optique de l'appareil est adaptée au signal de diffusion Raman et, de plus, c'est ce dernier qui représente un intérêt ;

nous avons donc appliqué les procédures de calibration et de correction, discutées auparavant, à ce cas spécifique.

## 2.1. Calibration de la voie de détection

Sachant que le signal Raman est bien plus faible (de l'ordre de  $10^6$  fois) que celui de Rayleigh, le choix judicieux d'un échantillon de référence devient crucial afin d'avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant. A cet effet, nous avons choisi comme élément de référence un échantillon de silicium non contraint orienté (001) dont l'axe cristallographique [100] dans le plan a été aligné parallèlement à la direction  $x$  (cf. figure 4-2)

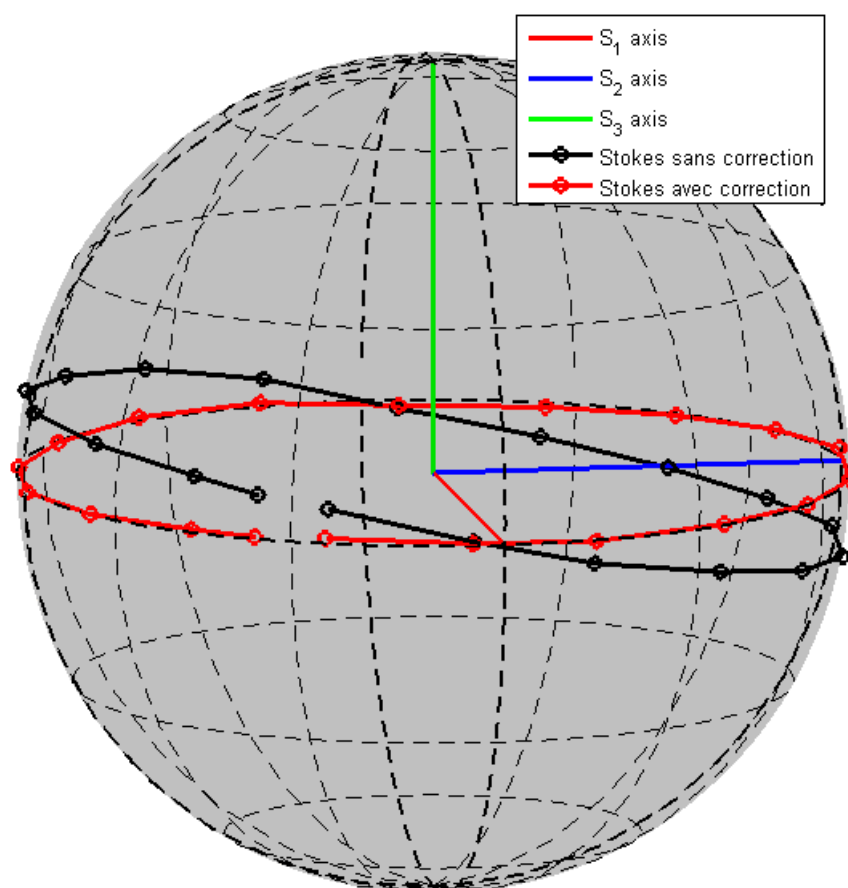


**Figure 4-5 :** Schéma expérimental du polarimètre de Stokes implémenté dans le spectromètre Raman.  $L_2$  lame quart d'onde à 550 nm,  $P_2$  polariseur fixe,  $S_{in}$  ( $S_{out}$ ) : vecteur de Stokes à l'entrée (à la sortie) de l'appareil,  $S_{inc}$  ( $S_{ret}$ ) : vecteur de Stokes à la sortie (à l'entrée) de l'échantillon.  $M_{Si}$ ,  $W$  et  $A$  sont respectivement le tenseur Mueller-Raman dans le plan de l'échantillon, la matrice de Mueller de la voie d'émission et celle de la voie de détection. La ligne en pointillé noir (rouge) représente le compartiment d'émission (détection)

La procédure de calibration est similaire à celle utilisée sur la raie Rayleigh. La raie Raman du phonon optique du Si pique autour de  $521 \text{ cm}^{-1}$ , position à laquelle nous avons centré notre

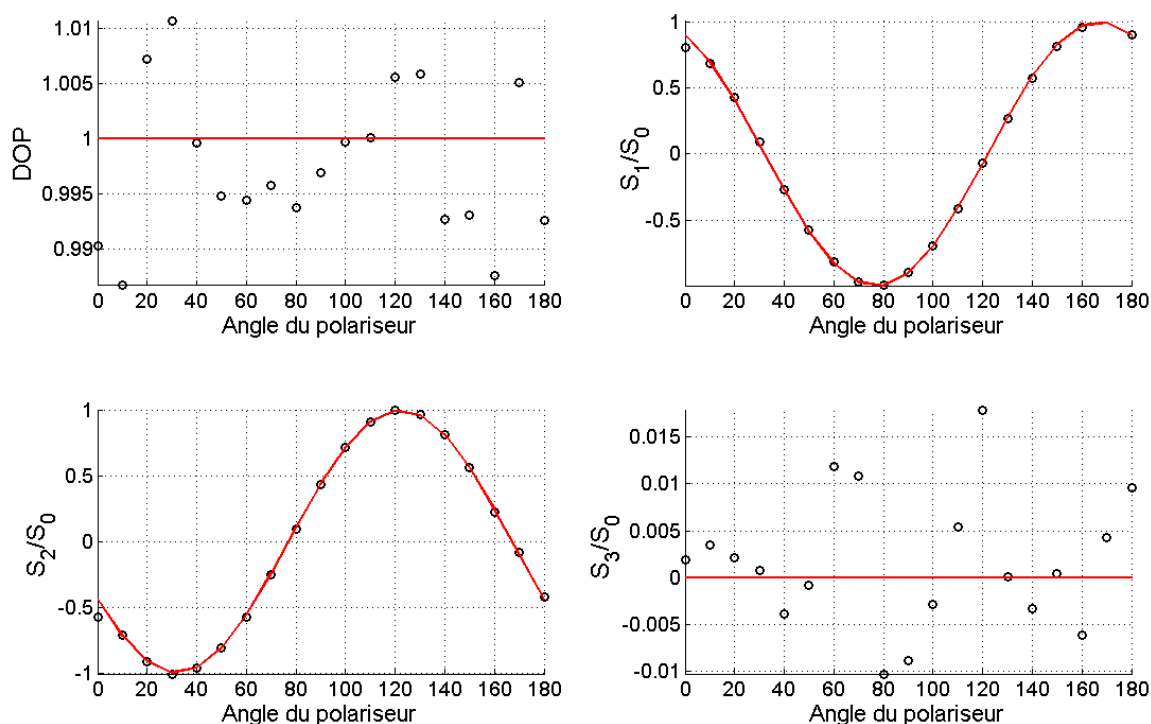
spectromètre pour acquérir les intensités des spectres Raman. Dans un premier temps, nous avons placé le polariseur  $P_1$  entre l'objectif et l'échantillon afin de déterminer la matrice de la voie de détection  $A$ , grâce à la mesure du vecteur de Stokes  $\vec{S}_{out}$ .

La réponse propre de la voie de détection (figure 4-6, courbe noire) montre des différences notables par rapport à celle obtenue sur la raie Rayleigh (figure 4-3). En effet, nous y observons une diminution nette des effets de retard (exprimés par l'angle formé par le plan contenant l'ensemble des vecteurs de Stokes mesurés et le plan équatorial de la sphère), de dichroïsme (se manifestant par une répartition non uniforme des points) et de dépolarisation (« contraction » de l'ellipse à l'intérieur de la sphère). Ceci confirme expérimentalement notre hypothèse que la réponse polarimétrique de l'appareil doit dépendre fortement de la nature de la radiation utilisée.



**Figure 4-6 :** Vecteurs de Stokes sur la sphère Poincaré avant (ellipse noire) et après (ellipse rouge) correction (équation 4-13) en diffusion Raman à 514,5 nm. Polariseur  $P_1$  inséré entre l'objectif et l'échantillon (cf. figure 4-5).

Néanmoins, ces effets restent non négligeables et doivent être pris en compte. Après correction des vecteurs de Stokes à l'aide de notre modèle (équation 4-13), nous constatons une « amélioration » significative de la réponse. En effet, tous les vecteurs de Stokes se trouvent maintenant dans le plan équatorial de la sphère Poincaré (courbe rouge sur la figure 4-6). Nous obtenons également une répartition régulière de ceux-ci et l'ensemble forme un cercle de rayon unité se confondant pratiquement avec l'équateur. Tel n'était pas le cas avec la diffusion Rayleigh où nous constatons une certaine non uniformité dans la positionnement des points même après correction (cf. figure 4-4). En revanche, il est important de rappeler que chaque point sur la figure, représentant un vecteur de Stokes, a été obtenu en moyennant cinq vecteurs expérimentaux. Or, chaque vecteur a été mesuré par la méthode de Fourier par rotation de la lame quart d'onde de  $0^\circ$  à  $175^\circ$  avec un pas de  $5^\circ$ , ce qui fait au total 36 spectres Raman. Sachant que la durée d'acquisition de chaque spectre est de 5 s, la durée d'obtention d'un vecteur de Stokes est de 15 min sur un pic Si, alors qu'elle était d'à peine 18 s sur la diffusion Rayleigh.



**Figure 4-7 :** Composantes des vecteurs de Stokes (normalisées par  $S_0$ ) après correction (équation 4-13) à 514,5 nm, en fonction de l'azimut du polariseur  $P_1$  inséré entre l'objectif et l'échantillon (cf. figure 4-5). Les courbes en noir (respectivement en rouge) représentent les mesures (la théorie)

La figure 4-7 montre l'évolution des paramètres de Stokes et du  $DOP$  en fonction de l'azimut du polariseur  $P_1$ . Elle révèle un accord très satisfaisant entre les mesures après correction et la théorie. Les calculs du  $DOP$  et du paramètre  $S_3$  normalisé présentent une dispersion apparente des points expérimentaux par rapport à la théorie ; ceci est simplement dû à l'échelle utilisée, car les écarts types moyens calculés sont respectivement 0,0072 et 0,0073, ils sont comparables au niveau de bruit expérimental. Le tableau 4-4 contient les précisions calculées pour chaque paramètre de Stokes et celle du  $DOP$ . Comparées à celles du tableau 4-2, obtenues par calibration sur la raie Rayleigh, elles témoignent d'une amélioration considérable de la précision relative : de 53 % pour  $\Delta S_1$ , de 30 % pour  $\Delta S_2$ , de 82 % pour  $\Delta S_3$  et de 85 % pour le  $DOP$ . Nous avons également essayé toutes les combinaisons possibles des matrices  $M_A$ ,  $M_D$  et  $M_R$ , celle qui a donné les précisions citées ci-dessus est la  $M_D M_R M_A$ , combinaison utilisée pour modéliser la matrice de détection  $A$ .

| Dichroïque |            | Déphaseur |            | Dépolariseur |                 |
|------------|------------|-----------|------------|--------------|-----------------|
| $D$        | $\theta_D$ | $\beta$   | $\theta_R$ | $a$          | $\theta_\Delta$ |
| 0,01       | -90,14°    | 10,91°    | 178,42°    | 1            | 18,58°          |

**Tableau 4-3 :** Paramètres de calibration de la voie de détection sur le phonon optique du silicium.

|  |   |  |  |
|--|---|--|--|
| $\Delta S_1$<br>$\langle  S_{1Exp} - S_{1Theo}  \rangle$ | $\Delta S_2$<br>$\langle  S_{2Exp} - S_{21Theo}  \rangle$ | $\Delta S_3$<br>$\langle  S_{3Exp} - S_{3Theo}  \rangle$ | $\Delta DOP$<br>$\langle  DOP_{Exp} - DOP_{Theo}  \rangle$ |
| 0,0244   | 0,0335  | 0,0073   | 0,0072   |

**Tableau 4-4 :** Précisions sur les composantes du vecteur de Stokes et du  $DOP$  après la calibration de la voie de détection sur le phonon optique du silicium.

Quant au tableau 4-3, comparé au tableau 4-1, il affiche également une diminution significative du dichroïsme de 0,67 à 0,01, du retard de 61,73° à 10,91°, ainsi que de la dépolarisation de 0,90 à 1. Ceci confirme l'hypothèse que nous avons avancée au paragraphe IV-I-1 : les éléments optiques constituant notre appareil étant adaptés à la diffusion Raman et non pas à la diffusion Rayleigh, ils manifestent des niveaux bien plus faibles d'effets polarimétriques. Nous avons également remarqué que la combinaison  $M_D M_R M_A$  qui a été retenue pour représenter la matrice  $A$  fournit quasiment les mêmes précisions sur les paramètres de Stokes que la combinaison  $M_A M_R M_D$  ; cela nous renseigne sur l'emplacement

réel de l'élément biréfringent par rapport aux éléments dichroïque et dépolarisant. En effet, la matrice  $M_R$  dans les combinaisons  $M_D M_R M_A$  et  $M_A M_R M_D$  se trouve toujours entre les matrices  $M_A$  et  $M_D$ , ce qui indique que l'effet de biréfringence observé dans la réponse polarimétrique propre de l'instrument est causé par un (ou plusieurs) élément(s) optique(s) situé(s) entre les éléments dépolarisant et dichroïque. Cela laisse apercevoir de plus que les matrices  $M_D$  et  $M_A$  commutent ; les repères produisant ces deux effets polarimétriques sont donc confondus, ce qui n'est pas le cas pour la matrice  $M_R$ .

Après la calibration de la voie de détection, nous sommes en mesure de calibrer également la voie d'émission, en utilisant les paramètres d'ajustement obtenus (cf. tableaux 4-3 et 4-4).

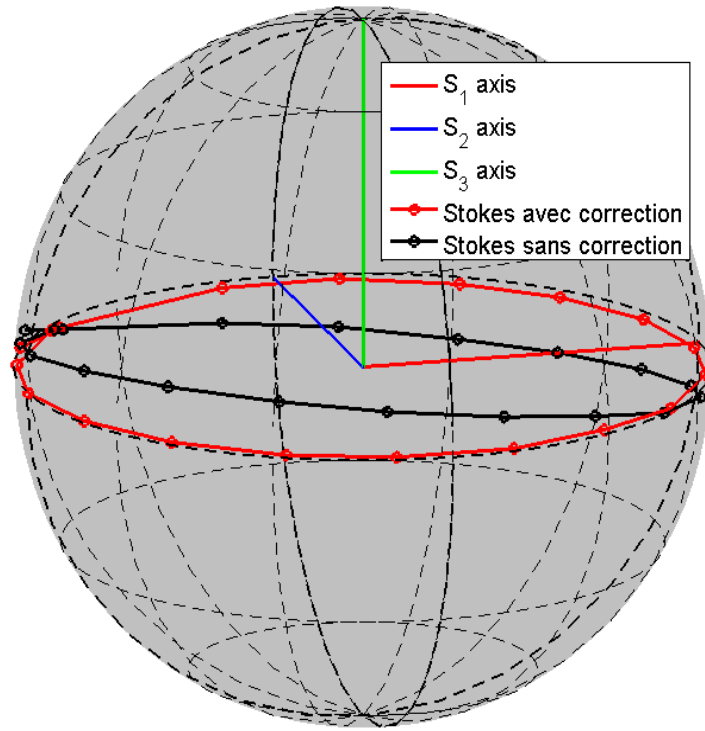
## 2.2. Calibration de la voie d'émission.

Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises, la calibration complète de l'instrument consiste à obtenir les matrices détection  $A$  et d'émission  $W$  par la détermination des vecteurs de Stokes, calculés à partir des intensités détectés. La matrice  $A$  étant déjà déterminée, il nous faut maintenant obtenir la matrice  $W$ . Pour ce faire, nous avons placé le polariseur  $P_1$  (cf. figure 4-5) à l'entrée de l'appareil, afin de mesurer les vecteurs de Stokes du système complet. La connaissance de la matrice de Mueller complète de l'instrument  $M_{système}$ , ainsi que de la matrice  $A$  et celle l'échantillon  $M_{Si}$ , nous permettra d'extraire la matrice  $W$  à partir de la relation

$$M_{système} = A M_{Si} W \quad 4-16$$

La figure 4-8 montre la réponse polarimétrique propre du système complet avant la calibration (vecteur de Stokes formant l'ellipse noire) et après la calibration (vecteurs de Stokes formant l'ellipse rouge). Nous remarquons sur cette figure qu'après calibration (et correction effective) de l'instrument, l'ensemble des vecteurs de Stokes ne forme toujours pas un cercle unité se confondant avec l'équateur. En effet, nous observons la présence d'un léger effet de dépolarisation se manifestant par des points situés à l'intérieur de la sphère. Ce comportement ne peut être dû qu'à l'échantillon de Si lui-même dont la réponse Raman ne se comporte pas comme celle de la diffusion Rayleigh sur un miroir, dont la matrice de Mueller est simplement l'identité.





**Figure 4-8** : Vecteurs de Stokes sur la sphère Poincaré avant (ellipse noire) et après (ellipse rouge) calibration (équation 4-13) en diffusion Raman de l'instrument complet. Polariseur  $P_1$  placé à l'entrée de l'appareil.

Afin de prendre en compte la réponse plus complexe en régime Raman, il nous faut ajouter des paramètres supplémentaires dans notre modèle, notamment l'azimut de l'échantillon et l'ouverture numérique de l'objectif (0.45 pour un agrandissement de 50×), (Cf. Annexe D). Le premier explicite la rotation des tenseurs Raman des trois phonons observés,  $TO_1$ ,  $TO_2$  et  $LO$ , tandis que le deuxième est lié aux effets de dépolarisation, dus aux rayons marginaux lors de la focalisation du laser sur l'échantillon et surtout, lors de la collection du rayonnement diffusé.

### 2.3. Modélisation de l'effet de dépolarisation de l'élément de référence

Le substrat de silicium cristallin étant l'élément de référence utilisé, il est primordial de tenir compte de l'orientation de ses axes cristallographiques dans le plan de l'échantillon. En effet, les vecteurs de Stokes vont maintenant dépendre non seulement de l'interaction entre les états de polarisations incident et diffusé et les éléments optiques, mais aussi du tenseur Mueller-Raman du silicium qu'il nous faut modéliser. Le substrat Si orienté (001) a son axe

cristallographique [100] parallèle à la direction  $x$  (figure 4-2a). Dans ce cas concret, les tenseurs Raman ou plus exactement, leurs restrictions dans le plan  $(x, y)$ , prennent la forme

$$R_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 4-17A$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 4-17B$$

$$R_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad 4-17C$$

Par analogie, nous pouvons identifier les restrictions des trois tenseurs à des matrices de Jones dans le même plan ; nous parlerons de matrices de Jones-Raman. Toutes les composantes des tenseurs des deux modes transverses sont nulles ; il n'y a que le mode LO qui est observable. Cela est tout à fait normal car nous travaillons en incidence normale. Cependant, du fait de l'ouverture numérique finie de l'objectif utilisé, les tenseurs des deux modes transverses ne sont pas strictement nuls. Une modélisation plus avancée prenant en compte l'« effet » de l'objectif permet de les calculer numériquement ; cf. Annexes B, C et D. Par ailleurs, la matrice de rotation dans le plan  $(x, y)$  décrivant l'orientation azimutale de l'échantillon de référence par rapport à l'axe passant du polariseur  $P_1$  est donnée par

$$J_{rot}(\theta_s) = \begin{bmatrix} \cos(\theta_s) & \sin(\theta_s) \\ -\sin(\theta_s) & \cos(\theta_s) \end{bmatrix} \quad 4-18$$

Le passage de la matrice de Jones à la matrice de Mueller pour les équations 4-17 et 4-18 se fait grâce à l'usage de la matrice de passage  $T$  suivante [4].

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & i & -i & 0 \end{bmatrix} \quad 4-19$$

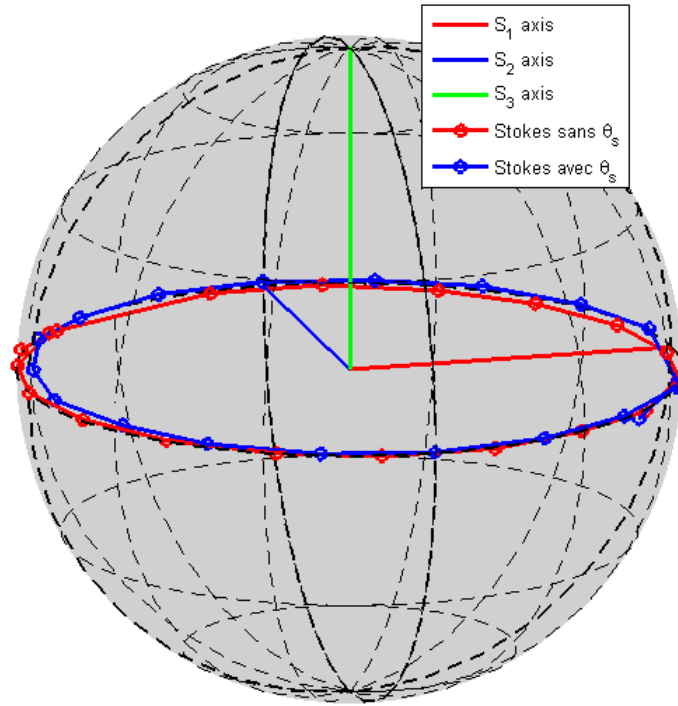
Ainsi, nous obtenons les tenseurs Mueller- Raman des trois phonons :

$$R_{IRM} = T(R_1 \otimes \bar{R}_1)T^{-1} \quad 4-20B$$

$$R_{2RM} = T(R_2 \otimes \bar{R}_2)T^{-1} \quad 4-20A$$

$$R_{3RM} = T(R_3 \otimes \bar{R}_3)T^{-1} \quad 4-20C$$

avec  $\bar{R}_1, \bar{R}_2$  et  $\bar{R}_3$  les matrices de Jones-Raman conjuguées des matrices  $R_1, R_2$  et  $R_3$ , le signe  $\otimes$  est produit Kronecker effectué entre les matrices de Jones-Raman  $R_j$   $j = \{1, 2, 3\}$  et leurs conjuguées respectives  $\bar{R}_j$ .



**Figure 4-9 :** Vecteurs de Stokes sur la sphère Poincaré sans (ellipse rouge) et avec (ellipse bleue) considération de l'azimut  $\theta_s$  de l'élément de référence. Polariseur  $P_1$  placé à l'entrée de l'appareil.

A parti de ces hypothèses, la réponse complète de l'instrument s'obtient alors en remplaçant, dans l'équation 4-10, la matrice  $M_s$  par la somme des trois matrices de Mueller-Raman  $R_{iRM}$  des équations 4-20. (Rappelons que, de l'addition de deux ou plus de matrices de Mueller non dépolarisantes, il en résulte une matrice de Mueller généralement dépolarisante [8]) Les vecteurs de Stokes « après correction » sont ensuite calculés à partir de

$$\vec{S}_{\text{système}} = A \sum R_{iRM} W \vec{S}_{in} \quad 4-21$$

La figure 4-9 présente les vecteurs de Stokes sur la sphère sans (ellipse rouge) et avec (ellipse bleue) prise en compte de l'azimut de l'échantillon de référence et l'ouverture numérique. Nous pouvons constater sur cette figure une amélioration dans la calibration car la majorité des vecteurs de Stokes (en bleu) après correction se retrouve à l'équateur, ce qui n'est pas le cas pour ceux sans correction (en rouge). Cette optimisation est obtenue pour une valeur de l'azimut  $\theta_s$  égale à  $72.5^\circ$  et pour un angle d'ouverture géométrique de  $10^\circ$  (correspondant à  $ON = 4,22 * \sin(10 * \pi / 180) \sim 0,73$ ). La valeur non nulle de l'azimut confirme le fait que lorsque le repère propre de l'élément de référence ne coïncide pas avec le repère « absolu » de l'instrument à forte ouverture numérique, le substrat de silicium peut créer des effets de dépolarisation, du fait de l'excitation simultanée des trois modes optiques.

Les tableaux 4-5 et 4-6 donnent, respectivement, les valeurs des paramètres d'optimisation et celles des précisions sur les composantes du vecteur de Stokes. Elles révèlent une fois de plus une quasi absence de dichroïsme  $D$  avec, à la place, une faible dépolarisation (0,98 au lieu de 1), provenant certainement de l'échantillon de référence, comme nous l'avons expliqué. La figure 4-10 montre un accord très satisfaisant entre la théorie et les mesures sur l'évolution de chaque composante du vecteur de Stokes en fonction de l'azimut de polariseur.

| Dichroïque |            | Déphaseur |            | Dépolariseur |                 |
|------------|------------|-----------|------------|--------------|-----------------|
| $D$        | $\theta_D$ | $\beta$   | $\theta_R$ | $a$          | $\theta_\Delta$ |
| 0,00       | - 89,80°   | - 6,65°   | 208,07°    | 0,98         | 18,66°          |

**Tableau 4-5 :** Paramètres de calibration de la voie d'émission sur le phonon optique du silicium.

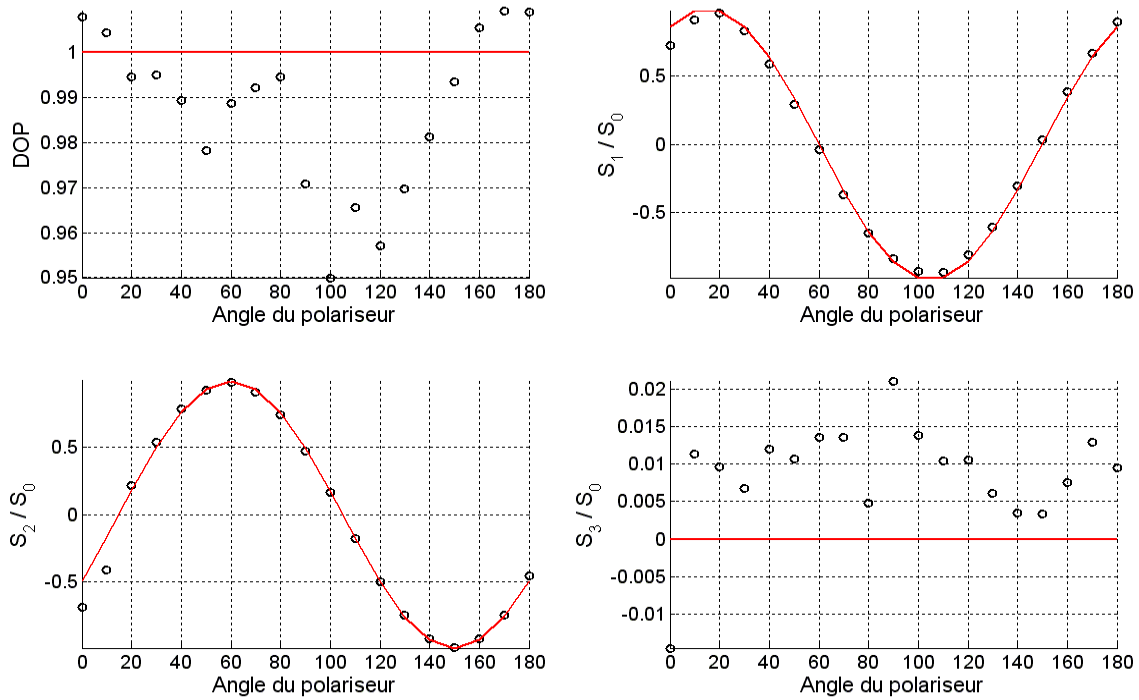
Une comparaison entre précisions pour les voies d'émission et de détection (cf. tableaux 4-4 et 4-6) montre que la matrice  $A$  est obtenue avec une meilleure précision comparée à  $W$ .

| $\Delta S_1$<br>$\langle  S_{1Exp} - S_{1Theo}  \rangle$ | $\Delta S_2$<br>$\langle  S_{2Exp} - S_{21Theo}  \rangle$ | $\Delta S_3$<br>$\langle  S_{3Exp} - S_{3Theo}  \rangle$ | $\Delta DOP$<br>$\langle  DOP_{Exp} - DOP_{Theo}  \rangle$ |
|--|---|--|--|
| 0,0485   | 0,0750  | 0,0111   | 0,0216   |

**Tableau 4-6 :** Précisions sur les composantes du vecteur de Stokes et du DOP après la calibration de la voie de d'émission.

Cela se comprend facilement car, dans la méthode de calibration développée, la matrice  $W$  est déterminée à partir des paramètres d'optimisation de la matrice  $A$ . Un autre facteur à prendre

en compte est la nature dépolarisante de l'échantillon de référence, modélisée précédemment. Ainsi, en comparant les deux tableaux, nous observons des écarts relatifs de 49,7 % pour  $\Delta S_1$ , de 55,33 % pour  $\Delta S_2$  et de 34,23 % pour  $\Delta S_3$ . Alors que l'écart sur  $\Delta S_3$  est certainement à attribuer à un effet de propagation des erreurs de  $\mathbf{A}$  vers  $\mathbf{W}$ , les écarts nettement plus forts sur  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  portent l'empreinte de l'effet de dépolarisation de l'échantillon de référence. Cependant, la précision sur la matrice  $\mathbf{W}$  reste adaptée pour l'application visée : la mesure du tenseur des contraintes.

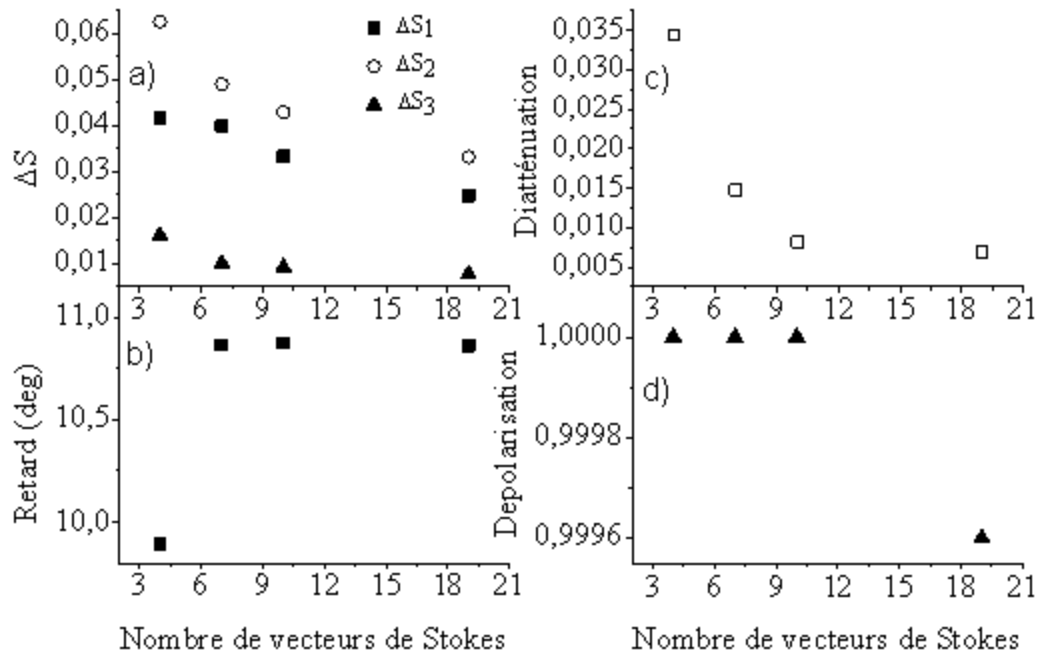


**Figure 4-10 :** Composantes des vecteurs de Stokes (normalisées par rapport  $S_0$ ) après correction en fonction de l'angle du polariseur  $P_1$  placé à l'entrée de l'instrument, en tenant compte de l'azimut de l'échantillon de référence. Les courbes en noir (respectivement en rouge) représentent les mesures (la théorie)

#### 2.4. Optimisation de la durée de calibration

Dans notre procédure expérimentale, chaque vecteur de Stokes a été obtenu en 15 min, ce qui rend le temps de calibration prohibitif lorsqu'on réalise un cercle sur la sphère Poincaré avec un pas de  $10^\circ$ . A titre exemple, avec les 19 vecteurs de Stokes montrés sur la figure 4-8, la durée totale de la calibration de l'appareil a été de  $15 \times 19 = 285$  min, soit  $\sim 5$  heures. Il s'agit donc d'une journée quasi-complète de travail : une réduction de ce temps devient

indispensable. Une voie possible dans cette direction consistera à réduire le nombre de vecteurs de Stokes tout en maintenant les mêmes précisions sur la détermination de leurs composantes. Dans la pratique, il s'agirait de trouver les états de polarisation pertinents qui restent les moins « perturbés » par les éléments optiques constituant l'appareil et qui sont donc « faciles » à mesurer avec une faible erreur. A cet effet, nous avons calculé les précisions de chaque composante en fonction du nombre total de vecteurs de Stokes considérés.

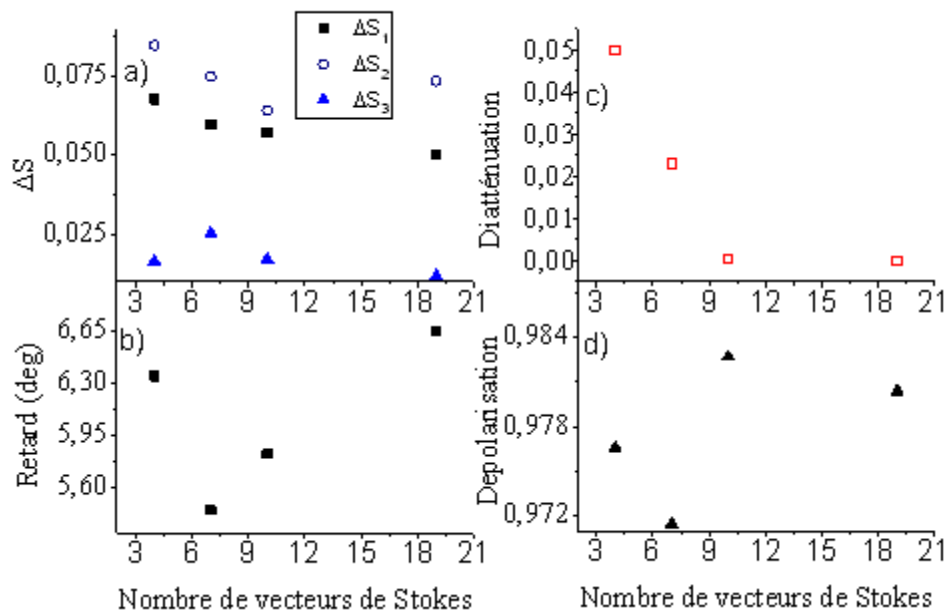


**Figure 4-11 :** Déviations standards des paramètres de Stokes, a), du retard  $\beta$ , b), de la diatténuation  $D$ , c), et de la dépolarisation, d), en fonction du nombre d'états de polarisation pour la voie de détection.

Pour la voie de détection, les précisions sur les composantes  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  et  $\Delta S_3$ , cf. figure 4-11a, montrent une diminution quasi exponentielle avec le nombre total d'états de polarisation utilisés. Ces valeurs ont été déterminées en variant le pas de l'azimut du polariseur  $P_1$  et donc, le nombre de points sur le cercle décrit: 4 points  $\leftrightarrow$  pas de  $60^\circ$ , 8 points  $\leftrightarrow$  pas de  $30^\circ$ , 10 points  $\leftrightarrow$  pas de  $20^\circ$ , 19 points  $\leftrightarrow$  pas de  $10^\circ$ . Nous obtenons de faibles valeurs de déviation à partir de 10 états de polarisations. En dessous de ce nombre,  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  deviennent supérieurs à 0,05 et croissent rapidement. Les figures 4-11b, c et d montrent également les variations du retard, de la diatténuation et de la dépolarisation de l'ensemble du système de détection. Les valeurs de ces paramètres révèlent un retard et une dépolarisation constants quel que soit le nombre d'états de polarisation ; leurs valeurs moyennes respectives

sont égales à  $10,62^\circ$  et  $0,99$ . En revanche, la diatténuation présente une décroissance marquée avec le nombre d'états de polarisation ; cette évolution est similaire à celle des paramètres  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$ . En effet, il s'en dégage une étroite corrélation entre la diatténuation induite par le système et la précision sur les mesures. Ce lien illustre une fois de plus qu'il est possible de réduire le nombre d'états de polarisation à 10 tout en maintenant des déviations standard en dessous de  $0,05$ .

Ainsi, si nous nous limitons à 10 états, chacun déterminé par la moyenne des intensités de trois spectres Raman, et si nous considérons que chaque spectre est acquis avec une durée de 5 s, ce qui est notre cas, nous obtiendrions  $5 \times 3 \times 36 \times 10$  s, soit une durée de calibration intégrale de l'instrument égale à 1,5 heures ou moins d'une demi-journée de travail.



**Figure 4-12** : Déviations standards des paramètres de Stokes a), du retard  $\beta$  b), de la diatténuation  $D$  c) et de polarisation d) en fonction du nombre d'états de polarisation pour la voie d'émission.

Sur la série de figures 4-12 sont représentés les mêmes données que sur les figures 4-11, mais pour la calibration de la voie d'émission. Les valeurs des déviations, même si plus élevées que celles issues de la voie de détection, affichent des tendances similaires. L'origine des différences est due à la propagation des erreurs, ainsi qu'à la dépolarisation induite par l'échantillon de référence. En effet, contrairement au bras de sortie où la valeur moyenne du paramètre de dépolarisation  $a$  était l'unité, celle-ci vaut maintenant  $0,98$ .

## C. Réponse polarimétrique et contraintes

Une fois la calibration de l'instrument complétée, nous sommes en mesure de déterminer la matrice de Mueller-Raman d'un échantillon arbitraire avec des précisions semblables à celles d'un polarimètre standard. Or, la mesure des contraintes mécaniques étant l'objectif de notre travail, nous avons appliqué les deux méthodes, le Raman polarisé et le Raman polarimétrique sur un échantillon de SiGe/Si afin d'évaluer son tenseur des contraintes. Le modèle théorique utilisé pour déterminer les contraintes dans les semi-conducteurs par Raman polarisé a été présenté dans le chapitre III ; il est basé sur l'évaluation du déplacement du pic Raman. Nous allons l'appliquer en premier, avant de passer par la suite à la méthode du Raman polarimétrique.

### 1. Détermination du tenseur des contraintes dans un alliage SiGe par spectroscopie Raman polarisée

Les alliages silicium - germanium sont couramment utilisés en microélectronique soit comme des couches contraintes, soit comme des « stressors » dans le but d'induire des contraintes dans des couches minces de silicium. Rappelons que les contraintes augmentent la mobilité des porteurs (trous et électrons) ce qui est synonyme d'augmentation de la rapidité des circuits électroniques.

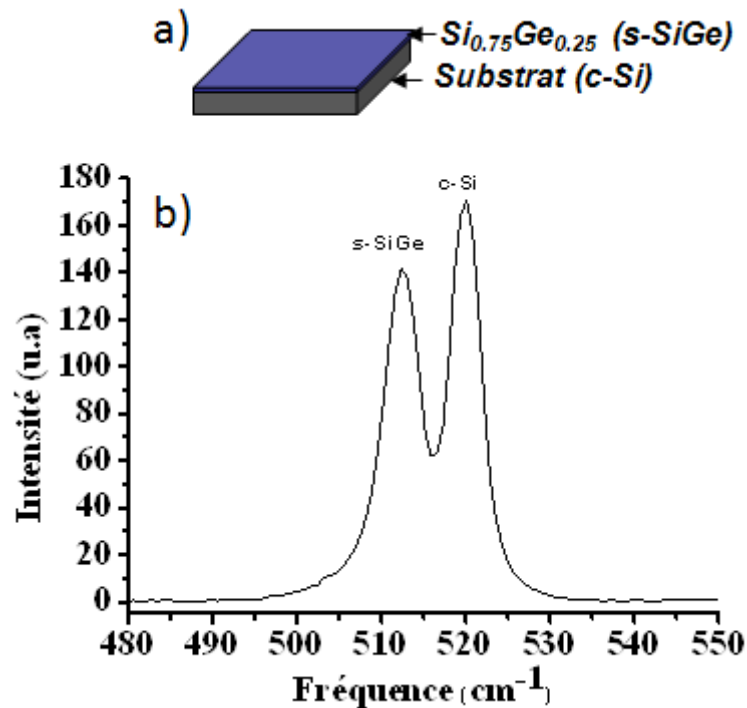
Comme nous l'avons vu, la technique du Raman polarisé est un outil largement répandu pour la détermination des contraintes grâce à sa simplicité d'usage et à l'absence de préparation préalable de l'échantillon. La figure 4-11 présente la structure étudiée, constituée d'une couche mince (40 nm) de  $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$  déposée par épitaxie sur un substrat de silicium ; un spectre Raman issu de la structure est également représenté. Le pic Raman centré autour de  $521\text{ cm}^{-1}$  (noté *c-Si* ; à droite) fournit des informations provenant du substrat, tandis que le pic *s-SiGe* à  $510\text{ cm}^{-1}$ , représente le signal Raman issu de l'alliage.

L'évaluation de l'état de contrainte dans cet alliage par la technique du Raman polarisé se fait suivant la procédure ci-dessous :

- L'état de polarisation incidente est varié de 0 à  $180^\circ$  grâce à une lame demi-onde montée sur un support motorisé (voir figure 2-1).



- A chaque azimuth de la lame, un spectre Raman avec sa référence (diffusion Rayleigh), est acquis.
- Pour chaque spectre acquis, l'intensité, la largeur et la fréquence (position) du pic Raman sont relevées.
- Les deux dernières quantités sont ensuite ajustées avec le modèle de détermination de contraintes présenté au chapitre III.

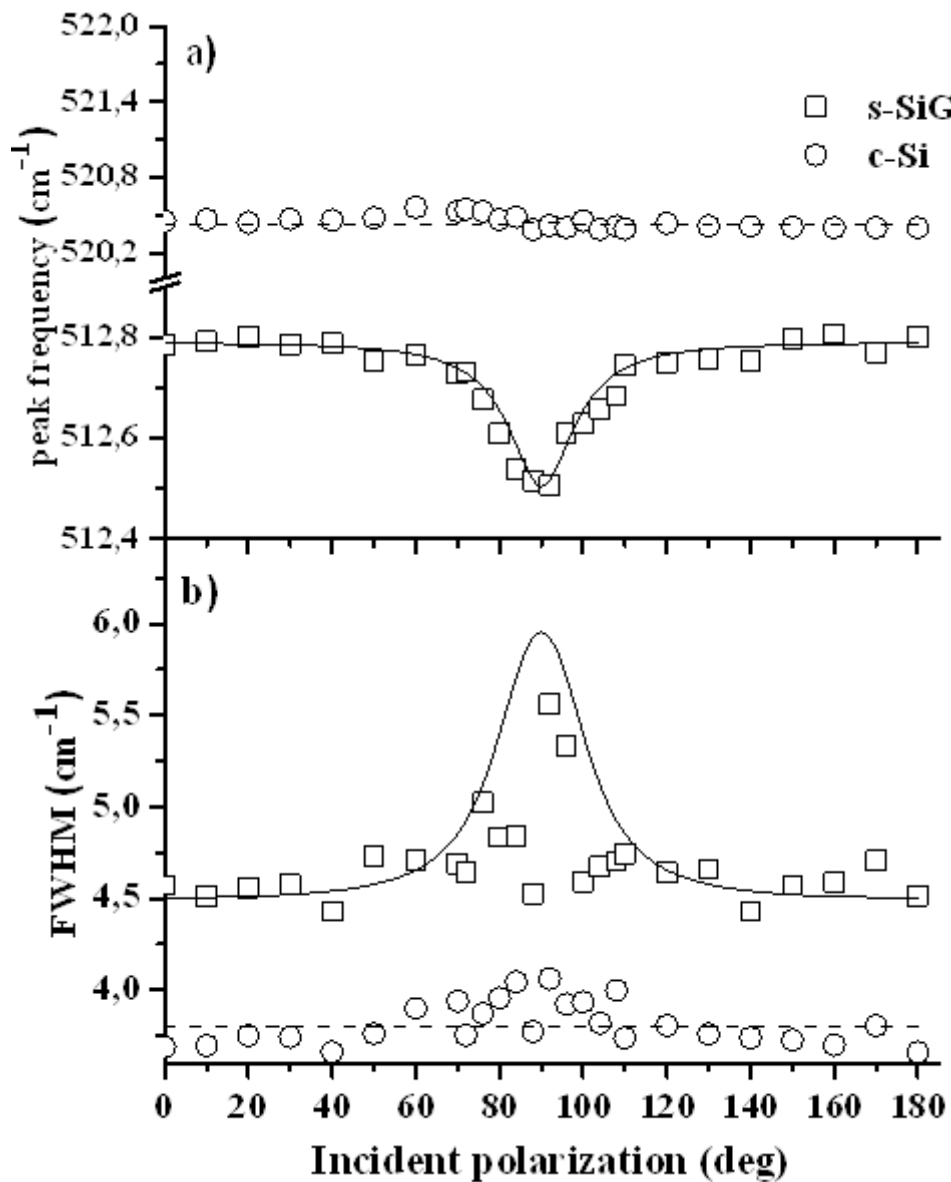


**Figure 4-11 :** a) Schéma de la structure étudiée, b) Spectre Raman de la structure acquis à la longueur d'onde 458 nm en incidence normale.

Cette procédure est applicable quelle que soit la configuration utilisée (incidence oblique ou normale) et, du point de vue théorique, permet la détermination complète d'une contrainte biaxiale. Elle est également avantageuse du point de vue expérimental car elle offre une bonne stabilité du faisceau laser focalisé sur l'échantillon, donc pas de fluctuations d'intensité, ni de mises au point entre deux mesures successives, lors de la rotation de la lame.

Les courbes dans les figures 4-12 et 4-13 montrent les variations des fréquences et des largeurs des pics Raman *s-SiGe* et *c-Si* en fonction de la polarisation incidente, en incidences normale et oblique. Les courbes en traits pleins sont obtenues à partir du modèle ; les points représentent les mesures. Chaque point sur les courbes correspond donc à l'acquisition d'un

spectre Raman pour une orientation donnée de la lame demi-onde. Dans les deux configurations de rétrodiffusion utilisées, nous obtenons une droite horizontale d'ordonnée  $520,3 \text{ cm}^{-1}$  pour le pic Raman *c-Si*. Ceci illustre bien le fait que le substrat est non contraint, son épaisseur étant plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de la couche de SiGe. En revanche, la variation en fréquence (respectivement, en largeur) du pic *sSiGe* présente clairement un minimum (respectivement, un maximum) : cela signifie que la couche  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  est contrainte.



**Figure 4-12 :** Variations des fréquences, a), et des largeurs, b), des pics Raman de  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  et de Si en fonction de la polarisation incidente en incidence normale.

Cette contrainte est physiquement due à la différence de paramètres de maille entre la couche et le substrat ; elle augmente avec la teneur en germanium dans l'alliage SiGe. Par ailleurs, la fréquence de vibration propre de l'alliage non contraint dépend, elle aussi, de la concentration en Ge et est calculée à partir de la relation suivante :

$$\omega_{0(SiGe)} = \omega_{0(Si)} - 68x \quad 4-22$$

Les paramètres  $x$  et  $\omega_{0(Si)}$  sont, respectivement, la concentration de germanium dans l'alliage et la fréquence du Si non contraint. Dans notre cas,  $\omega_{0(Si)}$  est égale à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $x$  vaut 0,25. A partir de ces deux valeurs, nous obtenons  $503,3 \text{ cm}^{-1}$  comme valeur de la fréquence de référence de la couche  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ . Nous observons un excellent accord entre le modèle et les mesures. Les valeurs des paramètres d'ajustement  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  (ou les composantes  $xx$  et  $yy$  du tenseur des contraintes) calculées dans les deux configurations, sont résumées dans le tableau 4-7. Elles mettent en évidence la présence d'une contrainte biaxiale compressive qui se traduit par le signe négatif des deux composantes du tenseur. Nous observons également que  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  sont égales quelle que soit la configuration utilisée : ceci révèle une contrainte bisotrope.

Ceci est tout à fait compréhensible pour une couche plane sans motifs (« pleine plaque » ou *full sheet*, en jargon microélectronique). Sur les figures 4-12 et 4-13, la symétrie des courbes en fréquence et en largeur par rapport à l'azimut  $90^\circ$  de la polarisation incidente illustre visuellement cette égalité des composantes. En effet, notre modèle est capable de prédire qualitativement la nature de la contrainte plane identifiable directement par la forme des courbes en fréquence et en largeur (symétriques ou non). Dans ce modèle, nous prenons en compte les propriétés de l'alliage SiGe pour la concentration  $x$  donnée. Ainsi, les potentiels de déformation des phonons  $p$ ,  $q$  et  $r$  sont calculés à partir des relations :

$$p_{SiGe} = p_{Si}(1-x) + p_{Ge}x \quad 4-23A$$

$$q_{SiGe} = q_{Si}(1-x) + q_{Ge}x \quad 4-23B$$

$$r_{SiGe} = r_{Si}(1-x) + r_{Ge}x \quad 4-23C$$

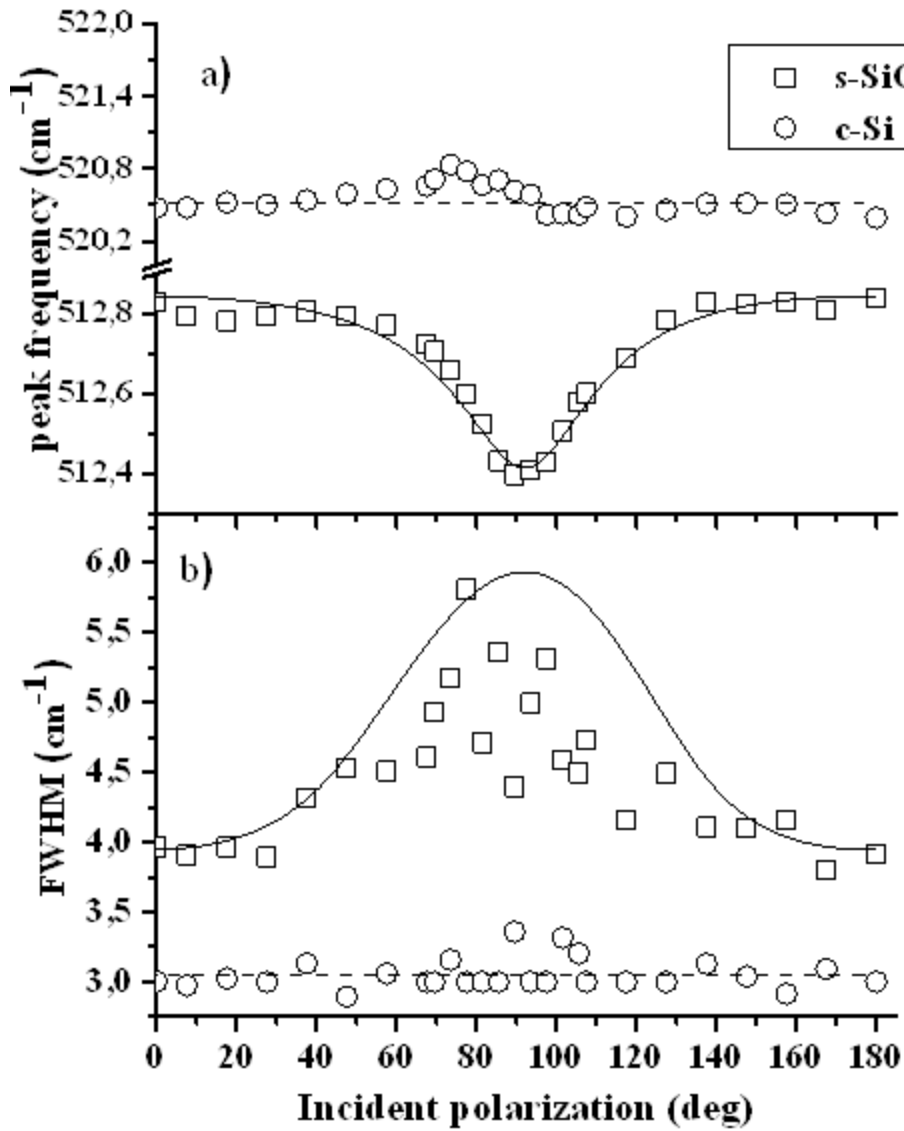
alors que pour les constantes élastiques  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  et  $S_{44}$  on a [4].

$$s_{11}^{SiGe} = s_{11}^{Si}(1-x) + s_{11}^{Ge}x \quad 4-24A$$

$$s_{12}^{SiGe} = s_{12}^{Si}(1-x) + s_{12}^{Ge}x \quad 4-24B$$

$$s_{44}^{SiGe} = s_{44}^{Si}(1-x) + s_{44}^{Ge}x \quad 4-24C$$

Les paramètres  $s_{ij}^{Ge}$  et  $s_{ij}^{Si}$   $\{i, j\} = \{1, 2, 3\}$ , ainsi que  $p_n$ ,  $q_n$  et  $r_n$ ,  $n$  dénotant le matériau (Si ou Ge) sont donnés dans le chapitre III. Les équations ci-dessus sont des interpolations linéaires justifiées par la loi de Vegard.



**Figure 4-13 :** Variations des fréquences, a), et des largeurs, b), des pics Raman de  $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$  et de Si en fonction de la polarisation incidente en incidence oblique.

Par ailleurs, le caractère compressif de la contrainte est directement confirmé lorsqu'on compare la différence de paramètres de maille entre l'alliage SiGe et le Si ; en effet, le paramètre de maille de l'alliage (5,488 Å ; valeur déterminée à partir des paramètres des mailles de chaque constituant,  $a_{\text{Si}} = 5,431$  Å et  $a_{\text{Ge}} = 5,657$  Å [5]) est supérieur à celui du silicium.

| Configurations    | $\sigma_{11}$ (MPa) | $\sigma_{22}$ (MPa) |
|-------------------|---------------------|---------------------|
| Incidence oblique | $-2030 \pm 40$      | $-2030 \pm 40$      |
| Incidence normale | $-2041 \pm 100$     | $-2041 \pm 100$     |

**Tableau 4-7 :** Valeurs des composantes du tenseur des contraintes planes dans  $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ .

Le tableau 4-7 montre également que les incertitudes sur les composantes du tenseur des contraintes sont trois fois plus faibles en l'incidence oblique qu'en incidence normale. Cette différence en précision peut être comprise grâce à la règle de sélection. En effet, comme nous l'avons énoncé dans le chapitre III, le phonon optique d'un matériau cubique possède trois modes de vibration,  $\text{TO}_1$ ,  $\text{TO}_2$  et LO.

L'excitation de ces trois modes dépend de l'angle d'incidence. Ainsi, en incidence normale, la règle de sélection Raman prédit l'observation d'un seul mode de vibration LO, fournissant la somme des composantes  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  en vertu de l'équation 3-13B, tandis que les modes  $\text{TO}_1$  et  $\text{TO}_2$  sont « interdits » (en pratique, ils sont « faiblement observables » du fait de l'ouverture numérique finie de l'objectif). En revanche, en incidence oblique, tous les trois phonons sont excités, ce qui permet de déterminer non seulement la somme, mais aussi la différence des composantes du tenseur des contraintes par le biais des équations 3-13.

Nous pouvons, dans le dernier cas, évaluer chaque composante avec plus de précision. (Rappelons que, dans les deux configurations de rétrodiffusion, les composantes ont été déterminées en moyennant cinq valeurs issues de différentes mesures et ajustements.) En résumé, nous avons vu que la spectroscopie Raman polarisée permet de déterminer les contraintes mécaniques dans les couches minces semi-conductrices via la « modulation » par la polarisation du décalage en fréquence et du changement de largeur du pic du phonon optique, sans faire usage de l'intensité de celui-ci. Or, il est, en principe, possible d'établir une méthodologie exploitant le tenseur Mueller-Raman de l'échantillon et capable de déterminer le tenseur des contraintes à partir des seules intensités détectées. C'est la méthode du Raman

polarimétrique. A cette fin, nous devons modéliser la réponse polarimétrique d'un matériau contraint.

## 2. Etude de la réponse polarimétrique d'un alliage SiGe contraint.

Afin de décrire la réponse polarimétrique d'un matériau contraint (alliage SiGe sur Si, en l'occurrence), nous postulons, pour gagner en simplicité d'écriture, que les effets de retard, dépolarisation et dichroïsme de l'instrument sont suffisamment faibles pour ne pas influencer les états de polarisation rectilignes générés par la lame demi-onde. En effet, les paramètres de calibration de la voie d'émission (cf. tableau 4-5) correspondent à une matrice  $\mathbf{W}$  quasiment égale à l'identité ; son inclusion ou non dans le modèle a une influence négligeable sur les résultats. D'autre part, la matrice de la voie de détection  $\mathbf{A}$ , quoique manifestant des effets polarimétriques (en particulier, biréfringents) plus prononcés (cf. tableau 4-3), n'influe non plus sur la modélisation, car le polariseur (analyseur) fixe placé en détection a ses axes propres alignés avec ceux de  $\mathbf{A}$ . Pour confirmer ces assertions, nous avons vérifié numériquement l'influence potentielle de ces deux matrices en les incluant, puis en les excluant, du modèle et avons constaté des différences inférieures aux erreurs expérimentales.

L'intensité Raman détectée, exprimée en fonction des tenseurs Mueller-Raman  $M_j$  de chaque phonon  $j$  et des vecteurs de Stokes incident et diffusé, s'écrit

$$I \propto \vec{S}_s^T \mathbf{A} \left[ \sum_j L(\omega, \omega_j) M_j \right] \mathbf{W} \vec{S}_i = \sum_j L(\omega, \omega_j) I_j \quad 4-25$$

La fonction  $L(\omega, \omega_j)$  est une fonction de Lorentz qui dépend de la fréquence de vibration de chaque mode. Cette fonction est similaire à celle donnée par l'équation 1-5 du premier chapitre décrivant l'intensité de la raie en spectroscopie Raman polarisée. Lorsque la structure est contrainte, la modification de la fréquence suivant l'équation 3-12 va induire un changement dans le signal détecté. Comme nous travaillons en incidence normale, seul le mode longitudinal LO est majoritairement excité ; la relation 4-25 peut être simplifiée, pour devenir, avec les notations utilisées dans le paragraphe 2.3,

$$I \propto L(\omega, \omega_3) \vec{S}_s^T \mathbf{A} R(\theta_s) R_{3RM} R(-\theta_s) \mathbf{W} \vec{S}_i = \frac{\gamma_0^2}{4(\omega_0 - \omega_3)^2 + \gamma^2} \left[ \vec{S}_s^T \mathbf{A} R(\theta_s) R_{3RM} R(-\theta_s) \mathbf{W} \vec{S}_i \right] \quad 4-26$$

Les vecteurs de Stokes incident  $\vec{S}_i$  et diffusé  $\vec{S}_s$  sont générés respectivement par la lame demi-onde et le polariseur qui joue le rôle d'analyseur (si présent dans le faisceau). Les paramètres  $\gamma_0$  et  $\omega_0$  représentent l'élargissement et la fréquence de vibration du matériau non contraint. Notre source étant un laser, elle est polarisée rectilignement, de vecteur de Stokes  $[1 \ 1 \ 0 \ 0]^T$ . A partir de ce dernier, nous pouvons déterminer le vecteur de Stokes incident  $\vec{S}_i$  dont les paramètres vont dépendre de l'azimut  $\theta$ , l'ellipticité  $\xi$  et du retard  $\delta$  de la lame demi-onde [6].

$$S_i = M_{\lambda/2} [1 \ 1 \ 0 \ 0]^T \text{ avec} \quad 4-27$$

$$M_{\lambda/2} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D^2 - E^2 - F^2 + G^2 & 2(DE + FG) & -2(DF + EG) \\ 0 & 2(DE - FG) & -D^2 + E^2 - F^2 + G^2 & 2(DG - EF) \\ 0 & -2(DF - EG) & -2(DG + EF) & -D^2 - E^2 + F^2 + G^2 \end{bmatrix}$$

$$D = \cos(2\xi)\cos(2\theta)\sin(\delta/2) \quad E = \cos(2\xi)\sin(2\theta)\sin(\delta/2)$$

$$F = \sin(2\xi)\cos(2\theta)\sin(\delta/2) \quad G = \cos(\delta/2)$$

En considérant que le polariseur est « imparfait », c'est-à-dire qu'il polarise partiellement la lumière, avec son axe passant parallèle à la polarisation incidente du laser, le vecteur de Stokes d'analyse  $\vec{S}_s^T$  devient

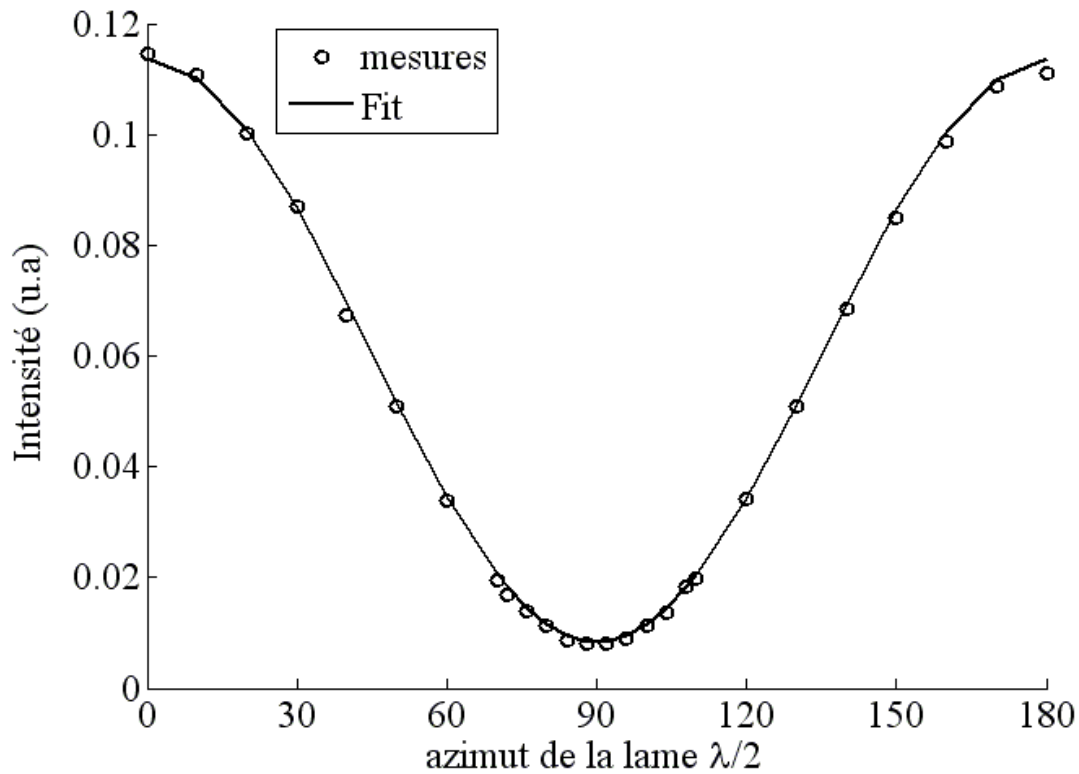
$$\vec{S}_s^T = [1 \quad -\cos 2\Psi \quad 0 \quad 0] \quad 4-28$$

Ce vecteur forme une matrice ligne et le paramètre  $\cos 2\Psi$  est appelé coefficient de polarisation partielle. Ce coefficient est directement relié aux intensités transmises maximale,  $T_{max}$ , et minimale,  $T_{min}$ , correspondant aux signaux détectés, respectivement, à des azimuts  $\theta_{max}$  et  $\theta_{min}$  grâce à la relation :

$$\cos 2\Psi = \frac{\frac{T_{min}}{T_{max}} - 1}{\frac{T_{min}}{T_{max}} + 1} \quad 4-29$$

Cette équation permet d'évaluer le facteur de transmission de notre polariseur, c'est à dire la proportion de signal Raman en sortie de l'analyseur. Une valeur de  $90^\circ$  attribuée à  $\Psi$  correspond à un polariseur parfait avec axe passant à  $0^\circ$ . Dans notre cas, l'azimut de l'axe passant de l'analyseur vaut bien  $0^\circ$  car parallèle à la polarisation incidente du laser et l'angle

$\Psi$  devrait être idéalement égal à  $90^\circ$  (correspondant à un coefficient d'atténuation  $T_{min} / T_{max}$  égal à 0 à la précision expérimentale). La figure 4-14 montre la variation de l'intensité du pic Raman provenant de la couche SiGe, normalisée par rapport à celle du pic cSi, en fonction de la polarisation incidente. Nous y observons un excellent accord entre les mesures et la courbe d'ajustement décrite par l'équation 4-26.



**Figure 4-14 :** Variation de l'intensité du pic sSiGe, normalisée par rapport celle du pic cSi, en fonction de la polarisation incidente (générée par la lame demi-onde), en incidence normale et avec prise en compte de l'absorption.

Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau 4-8. Afin de simplifier le modèle, nous avons considéré le retard de la lame demi-onde égal à  $\delta = (180 \cdot 458 / 550)^\circ \sim 150^\circ$  corrigé à longueur d'onde d'excitation 458 nm avec une ellipticité  $\xi$  nulle. La valeur de  $\theta_s$ , azimut de l'échantillon, a été initialisée à  $0^\circ$ . L'azimut initial de rotation de la lame  $\theta_0$  (tableau 4-8), évalué à  $0,2^\circ$  montre que la polarisation incidente est quasi parallèle à l'axe passant l'analyseur ; en d'autres termes, l'instrument est bien aligné avec les axes propres de l'échantillon. Quant à l'angle  $\Psi$ , il est de  $81,2^\circ$  et correspond donc à un coefficient de polarisation partielle de  $\cos(2 \cdot 81,2 \cdot \pi / 180) \sim -0,95$ , valeur quasi unitaire en valeur absolue ;



il illustre le pouvoir de transmission de cet élément et confirme également notre postulat initial, c'est à dire, l'absence d'influence des effets polarimétriques de l'instrument.

La valeur de la contrainte, déterminée à partir de l'ajustement, est de  $-4123.8 \pm 200$  MPa. Elle a été évaluée à partir de l'ajustement en intensité Raman provenant de la couche SiGe, tout en tenant compte du signal provenant du substrat que nous avons considéré comme signal de référence, de fréquence  $\omega_{0(Si)}$ . Le signal de la couche SiGe a été corrigé par le coefficient d'absorption de l'alliage SiGe grâce au facteur de transmission  $T_{SiGe}$ .

$$T_{SiGe} \propto \exp\left(-\frac{4\pi k_{SiGe}}{\lambda} d\right) \quad 4-30$$

Cette relation montre que la transmission dépend non seulement du coefficient d'absorption de l'alliage SiGe  $4\pi k_{SiGe}/\lambda$  (qui est lui-même dépendant de la partie imaginaire de l'indice de réfraction, de la concentration  $x$  du germanium dans l'alliage SiGe et de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda$ ), mais également de l'épaisseur  $d$ . Dans notre cas,  $\lambda = 458$  nm,  $K_{SiGe} = 0,26$  [7];  $d = 40$  nm et  $x = 0,25$ .

| $\theta_0$ (deg) | $\Psi$ (deg) | $\sigma$ (MPa)     |
|------------------|--------------|--------------------|
| 0,2              | 81,2         | - 4153,8 $\pm$ 200 |

*Tableau 4-8 : Paramètres d'ajustement de la courbe théorique par rapport aux mesures pour la détermination des contraintes planes dans la couche  $Si_{0.75}Ge_{0.25}$ .*

Lorsque nous comparons les valeurs de contrainte obtenues par les deux méthodes, nous constatons une différence du simple au double. En effet, dans le modèle du Raman polarimétrique, seule la somme des composantes  $\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$  est potentiellement mesurable, car directement liée au mode de vibration LO (équation 4-26). En considérant que la contrainte est plane et bisotrope du fait de la géométrie de la structure, on peut poser  $\sigma_{xx}$  égal à  $\sigma_{yy}$ . Cette hypothèse permet de réduire de moitié la valeur de la contrainte déterminée ; nous obtenons ainsi  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -2076 \pm 100$  MPa. Cette nouvelle valeur montre bien l'accord entre les deux approches, car elle est très proche de celle déterminée en Raman polarisé à incidence normale ( $-2041 \pm 100$  MPa).

En récapitulant, la méthode du Raman polarimétrique, dans sa version actuelle, détecte la somme des composantes du tenseur de contraintes, alors que la méthode du Raman polarisé permet de discriminer les deux composantes. Malgré son incapacité à séparer les

composantes, le Raman polarimétrique présente des avantages sur le plan expérimental, car il n'impose pas la déconvolution des spectres. L'utilisation de l'intensité détectée, à la place de la fréquence (position) de la raie, permet de s'affranchir du problème de la résolution spectrale finie de l'appareil, ce qui pourrait s'avérer potentiellement intéressant pour la mesure de contraintes résiduelles.

## **D. Conclusion 4**

En résumé, nous pouvons avancer que ce chapitre représente l'ouverture d'une nouvelle voie de la caractérisation des contraintes mécaniques dans les semi-conducteurs via les intensités Raman, mesurées par la méthode polarimétrique. Pour atteindre cet objectif, nous avons présenté les étapes préliminaires et avons illustré la nouvelle méthodologie sur un exemple simple.

La première étape a été le développement d'une nouvelle méthode de calibration. A cet effet, nous avons montré expérimentalement que, la procédure de calibration développée [3] est mieux adaptée à la diffusion Raman qu'à la diffusion Rayleigh, même si cette dernière est avantageuse du point de vue de la durée de la calibration. La procédure de calibration nous a permis de quantifier l'influence de l'ensemble des éléments optiques constituant l'instrument sur les états de polarisation générée suivant le type de rayonnement utilisé. L'usage du signal Raman pour la calibration de l'appareil paraît la meilleure solution, car l'interaction de celui-ci avec les éléments optiques de l'instrument reste faiblement sensible aux propriétés polarimétriques (biréfringence, dichroïsme et dépolarisation) de l'instrument. Le choix de l'échantillon de référence est aussi un point important, car il est primordial que celui-ci présente un signal Raman convenable et ne génère pas d'effets polarimétriques supplémentaires.

La deuxième étape a été celle de l'optimisation de la durée de calibration. A cet effet, nous avons montré qu'il n'est pas nécessaire de générer plus de 10 états de polarisation, car au-delà de cette valeur, les effets polarimétriques du système fournis par la procédure restent constants.

La troisième phase a été de vérifier les capacités d'application de cette technique à la caractérisation des contraintes. Nous avons montré que la méthode du Raman polarimétrique produit des résultats équivalents à la méthode du Raman polarisé (en incidence normale) pour ce qui est de la détermination d'une contrainte plane bisotrope. Elle pourrait présenter un intérêt majeur pour l'évaluation des contraintes résiduelles car, avec cette méthodologie, nous ne sommes pas limités par la résolution spectrale du spectromètre. L'application de la nouvelle méthodologie nous a permis également de montrer que les propriétés polarimétriques de l'instrument n'influent pas sur les propriétés mesurées de l'échantillon, du moins dans la configuration polarimétrique utilisée (lame demi-onde tournante et analyseur fixe). En revanche, la méthode polarimétrique dans sa version actuelle (incidence normale) fournit moins d'informations, car il nous permet de quantifier uniquement la somme des composantes du tenseur des contraintes planes. Cependant, il reste tout à fait possible d'améliorer la portée de la méthode afin d'évaluer séparément chaque composante du tenseur ; ceci nécessiterait de travailler en incidence oblique, dans le cas de caractérisation de semi-conducteurs cubiques.

## Bibliographie

- [1] Shih-Yau Lu and Russell A. Chipman, J. Opt. Soc. Am. A 13 (5) 1106 - 1113 (1996)*
- [2] Razvigor Ossikovski, Antonello De Martino, and Steve Guyot, Optics Letters, 32 (6), 689 - 691 (2007)*
- [3] A Frigout, M. Richert and R. Ossikovski, EPJ Web of Conferences 5, 06002 (2010)*
- [4] Hiroshi Nomura, Masanori Takahashi, and Suigen Kyoh Proc. SPIE 7973, Optical Microlithography XXIV, 79731O (2011)*
- [5] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, J. Phys. Chem., 1964, 68 (10), 3021–3027*
- [6] Blandine Laude-Boulesteix. Développements instrumentaux en imagerie tomographique et polarimétrique. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2004.*
- [7] G. E. Jellison, Jr. Solid State Division, Oak Ridge National Laboratory*
- [8] M. Foldyna, E. Garcia-Caurel, R. Ossikovski, A. De Martino, and J. J. Gil, OPTICS EXPRESS, 17, 12795 (2009)*

## Conclusion générale

La caractérisation optique de micro- et nanostructures requiert des outils de plus en plus complexes et performants, potentiellement capables d'apporter de nombreuses informations en vue d'applications très prometteuses. C'est dans cette optique de perfectionnement des instruments et des méthodes, ainsi que d'extension de leur portée, que s'inscrivent les différents travaux effectués dans le cadre de cette thèse : amélioration des performances du spectromètre Raman par le contrôle des états de polarisation, rajout d'un système de détection du signal de luminescence (et d'une table de déplacements fins), en parallèle avec l'élaboration de méthodologies efficaces pour la détermination des contraintes dans des structures semiconductrices à base de Si, Ge et GaAs. En somme, ce travail de thèse, dédié à l'exploration et au développement de voies novatrices de caractérisation des contraintes mécaniques, nous a permis d'élargir notre champ de recherches bien plus qu'envisagé initialement.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les notions de base des techniques optiques utilisées, déjà existantes ou à développer. Après une description phénoménologique et formelle de l'effet Raman et un succinct exposé des éléments de l'élasticité, nous nous sommes attardés sur la théorie de base de la spectroscopie Raman polarimétrique (la règle de sélection fondamentale et les descriptions de la lumière polarisée, notamment). En particulier, nous avons insisté sur l'importance de ce nouvel outil permettant la gestion complète des états de polarisation, en exposant le calcul basé sur les vecteurs de Stokes qui prennent en compte les effets de dépolarisation de l'instrument. Enfin, nous avons également décrit brièvement le phénomène de photoluminescence qui, étant un effet indésirable dans une expérience de spectroscopie Raman « classique », s'avère être un atout précieux dans la caractérisation de contraintes résiduelles, en particulier dans les semi-conducteurs à gap direct.

Quant au deuxième chapitre, il décrit les différents travaux effectués sur le dispositif expérimental. Dans un premier temps, nous avons fait « un tour d'horizon » de l'instrument existant : le spectromètre Raman « classique » couplé à un microscope à champ proche lui conférant la capacité avantageuse d'opération en configuration d'incidence oblique. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la détermination expérimentale de la résolution spectrale de notre instrument, la précision de la mesure des contraintes étant directement conditionnée par celle-ci. Le lien étroit existant entre les spectroscopies Raman polarisée et polarimétrique a été

également démontré et les modifications instrumentales qui en découlent, afin d'exploiter pleinement « l'aspect polarisation », ont été décrites. Nous avons également présenté les adaptations mécaniques, électroniques et informatiques apportées à l'instrument existant en vue de la détection du signal de luminescence. Dans le même souci d'extension des capacités de l'équipement, deux tables XY, à déplacements micro- et nanométrique, ont également été ajoutées pour la réalisation de cartographies. Nous avons ainsi abouti à un instrument multifonction, doté d'« options » supplémentaires qui peuvent être utilisées suivant l'application visée.

Le troisième chapitre de ce travail a traité de la mise en pratique des différents outils, instrumentaux et méthodologiques, développés dans les chapitres précédents. Nous avons ainsi caractérisé des nanostructures contraintes à motifs (réseaux de nanolignes) de type SOI (sSi / SiO<sub>2</sub> / cSi) par spectroscopie Raman polarisée en incidence oblique. Sur celles-ci, nous avons constaté un phénomène d'amplification (exaltation) du signal Raman, semblable à celui typiquement observable en nano-Raman (TERS), dans des conditions de polarisation incidente et diffusée spécifiques. Ce phénomène a été attribué à des résonances de Mie dans le domaine du visible ayant lieu dans les nanolignes du fait de leurs dimensions nanométriques. Nous avons réussi à reproduire sa réponse spectrale expérimentale en utilisant le modèle de l'ellipsoïde. La modélisation de la réponse azimutale des nanostructures a aussi été réalisée en s'inspirant du modèle du TERS polarisé. Ceci nous a permis d'affirmer que les nanostructures étudiées jouent à la fois le rôle de nanoparticules et de nanosondes, ce qui a été une « agréable surprise » pour nous car, en TERS, ces deux entités sont bien distinctes. Grâce à l'exploitation du phénomène d'exaltation et à la gestion judicieuse des états de polarisation, nous avons réussi à déterminer les deux composantes du tenseur des contraintes planes dans ces structures, dont les valeurs ont été confirmées par la technique de diffraction de rayons X. En plus du silicium, nous avons également déterminé les contraintes dans d'autres matériaux et structures, tels que des microlignes et microdisques de germanium contraint ou des cavités de diodes laser en arséniure de gallium, en utilisant respectivement les techniques de spectroscopie Raman et photoluminescence polarisées. Nous avons comparé les valeurs expérimentales des contraintes à celles fournies par des modèles mécaniques analytiques et à éléments finis et avons constaté un très bon accord sur l'ensemble des structures caractérisées. En particulier, nous avons montré que la spectroscopie Raman est efficace pour cette application lorsque la contrainte sondée est supérieure à 50 MPa environ; en dessous de cette valeur, elle n'est plus adaptée à cause de la résolution spectrale limitée par l'instrument (de

l'ordre de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons donc « remplacé » cette technique par celle de la photoluminescence polarisée, nouvellement implémentée dans notre instrument, ce qui nous a permis de caractériser l'anisotropie (la différence entre composantes orthogonales) des contraintes résiduelles dans les cavités de diodes laser, de l'ordre de 20 MPa typiquement.

Le quatrième chapitre a été consacré à la présentation des travaux et des résultats liés au développement du spectromètre Raman polarimétrique. Plusieurs approches ont été tentées afin de trouver une méthode de calibration appropriée de l'instrument. Il en est ressorti de ces expériences que la précision est meilleure lorsqu'on calibre l'instrument sur la diffusion Raman et non pas sur celle de Rayleigh, malgré la plus forte intensité que nous offre cette dernière. Après avoir introduit une procédure de calibration originale, basée sur l'utilisation d'un polariseur tournant et une analyse de Fourier du signal acquis, nous avons réussi à optimiser la détermination des matrices d'excitation  $A$  et d'émission  $W$  de l'instrument avec une précision de l'ordre de 0.05 sur les composantes des vecteurs de Stokes. Après la calibration complète de l'appareil qui prend en compte le caractère dépolarisant de l'échantillon de référence (Si) en diffusion Raman, nous avons appliqué la technique de la spectroscopie Raman polarimétrique à la caractérisation des contraintes mécaniques dans un alliage silicium germanium. La nouvelle approche a fourni des valeurs semblables à celles obtenues par spectroscopie Raman polarisée, avec l'avantage supplémentaire de ne pas exiger une déconvolution des spectres, car basée sur la mesure des seules intensités des raies. De même, nous avons établi que la méthodologie utilisée est insensible aux différents effets polarimétriques (biréfringence, dichroïsme et dépolarisation) inhérents à l'instrument. En revanche, lorsqu'elle est appliquée en configuration de rétrodiffusion normale, la méthode polarimétrique fournit uniquement la somme des contraintes planes, contrairement à l'approche polarisée où chaque composante du tenseur est évaluée. Il serait donc intéressant de l'améliorer afin d'avoir accès à toutes les composantes des contraintes. Cependant, la technique polarimétrique, tout comme la photoluminescence polarisée, paraît potentiellement prometteuse pour l'analyse des contraintes résiduelles, car elle exploite uniquement les intensités mesurées.

En résumé, dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aussi bien aux aspects instrumentaux de techniques optiques telles que la spectroscopie Raman, la photoluminescence et la polarimétrie, qu'à l'application appropriée et optimisée de celles-ci en tant qu'outils performants pour la détermination des contraintes mécaniques, intentionnellement introduites ou résiduelles, présentes dans des structures semiconductrices

de nature, géométrie et dimensions diverses. Au-delà des aspects instrumentaux et applicatifs qui nous ont permis d'explorer les capacités et d'établir les particularités et les limites d'applicabilité des différentes approches utilisées, ce travail nous a fourni des exemples de belle physique, tels l'excitation, dans le visible, de résonances de Mie dans des nanolignes de silicium et leur description phénoménologique par le modèle de l'ellipsoïde, et, espérons-le, a tracé la voie pour de nouvelles techniques et méthodes de caractérisation, esquissées dans les Perspectives. Celles-ci, actuellement en cours de développement par notre équipe, auront une portée non seulement sur les applications en micro- ou optoélectronique, mais pourront également être adaptées à des études portant sur le monde vivant (tissus biologiques) où le phénomène de dépolarisation de la lumière est très présent.



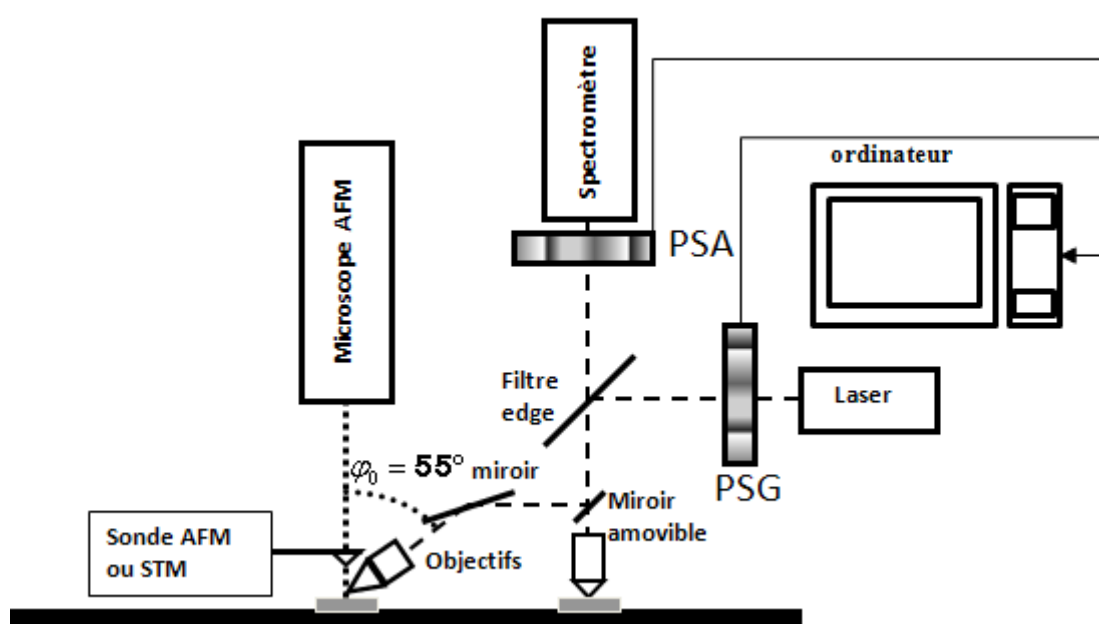
## Perspectives

Les différentes études effectuées dans le cadre de cette thèse ont ouvert plusieurs voies d'exploration, tant sur le plan expérimental que théorique (modélisation), pouvant potentiellement aboutir à des techniques et des méthodologies de caractérisation innovantes. Comme nous l'avons vu, la spectroscopie Raman polarisée et polarimétrique, ainsi que la photoluminescence polarisée, sont les techniques principales utilisées dans ce travail pour la détermination de l'état des contraintes dans les nano- et micro-structures semi-conductrices. Connaissant les avantages et les limites de chacune de ces techniques par rapport à l'application visée, nous sommes en mesure d'avancer des idées sur d'éventuelles possibilités d'extension des performances de celles-ci.

### A. Le nano-Raman polarimétrique.

Cette technique pourrait être considérée comme une extension « naturelle » de la spectroscopie Raman polarimétrique dont la résolution spatiale reste micrométrique. Le spectromètre nano-Raman polarimétrique sera donc la combinaison d'un spectromètre Raman à contrôleurs complets de polarisation et d'un microscope en champ propre optique. Il permettrait non seulement d'accroître la résolution et d'apporter l'exaltation du signal, mais aussi de pouvoir contrôler les effets de dépolarisation qui peuvent être présents lors de l'interaction nanosonde - source excitatrice - échantillon. Dans la pratique, le système nano-Raman (ou TERS) peut fonctionner suivant plusieurs modes de régulation, AFM, STM, SFM (en anglais *Shear Force Mode*) qui dépendent du type de signal de régulation (forces à courte distance, courant tunnel). Plus concrètement, chez la technique TERS, la nanosonde (pointe en or, argent ou tungstène), approchée de quelques nanomètres de la surface, doit être alignée avec le champ électrique incident afin d'engendrer un effet plasmonique conséquent, résultant d'une forte exaltation du signal Raman. Or, expérimentalement, il est difficile d'avoir la polarisation incidente de la source colinéaire à la direction longitudinale de la nanosonde : une partie de la lumière sera dépolarisée par la sonde ou, plus généralement, par la géométrie de diffusion. Une analyse polarimétrique du signal diffusé grâce à l'insertion d'un polarimètre de Stokes permettra ainsi d'optimiser l'interaction lumière d'excitation - pointe. La figure A-1 montre le dispositif expérimental proposé. Le PSG et le PSA (*polarization state generator* /

*analyzer*, en anglais) sont constitués, non pas par des lames de retard, mais par des cellules à cristaux liquides nématiques dont le temps de réponse, de l'ordre de quelques ms, est largement plus court que celui d'un moteur pas à pas. Cela pourrait s'avérer avantageux pour l'étude de systèmes dynamiques ou bien, de matières organiques ou biologiques, sujettes aux effets de « blanchissement » par le faisceau laser. De même, le retard des cellules étant électriquement contrôlable, il sera aussi plus aisé de l'adapter à chaque longueur d'onde de la source d'excitation utilisée.

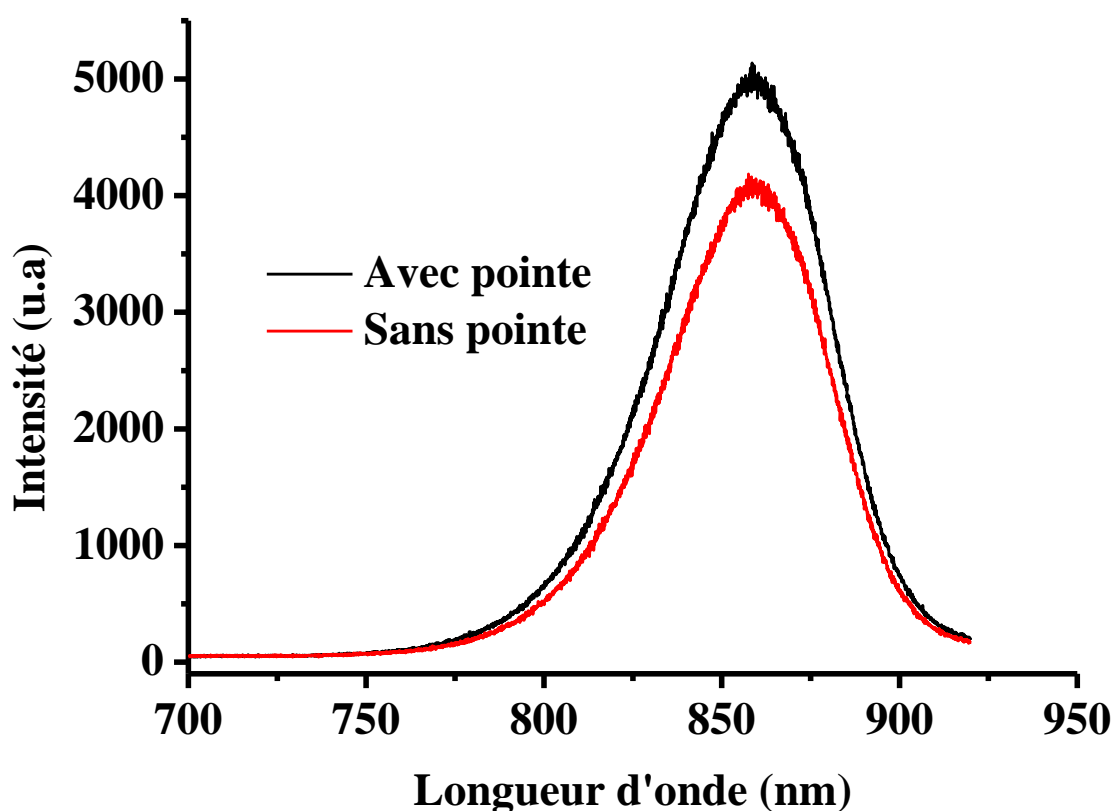


**Figure A.1 :** Dispositif expérimental du spectromètre nano-Raman polarimétrique. Le PSG (Polarization State Generator) et PSA (Polarization State Analyzer) sont constitués de deux cellules à cristaux liquides et d'un polariseur (analyseur).

## B. La photoluminescence polarisée ou polarimétrique exaltée.

Notre dispositif expérimental a été doté, dans le cadre de ce travail de thèse, d'un module de détection du signal de (photo)luminescence, combiné à des contrôleurs de polarisation à base de lames demi-onde. Par son couplage optique à un microscope à sonde locale, celui-ci offrira une nouvelle opportunité de caractérisation, nano-résolue spatialement : la photoluminescence exaltée (PLE). Cette technique, tout comme le nano-Raman, ouvrira la

voie à la nano-caractérisation grâce à la sonde (pointe) qui permettra de s'affranchir du problème de la limite de résolution spatiale, imposée par le critère de Rayleigh (cf. chapitre I). Dans cette optique, nous avons effectué le couplage mentionné et avons acquis les premiers spectres de PLE sur un substrat de GaAs en utilisant une pointe en or en mode STM. La figure B.1 montre les spectres PL avec et sans pointe. Nous constatons une amplification claire du signal acquis avec la pointe en tunnel ; cependant, l'origine de cette amplification est difficile à attribuer : elle peut provenir aussi bien d'un effet d'exaltation électromagnétique que d'une réflexion (ou diffusion) parasite du laser par la pointe. Des mesures complémentaires sur d'autres matériaux et structures, ainsi qu'en d'autres modes de fonctionnement AFM doivent être réalisées afin de comprendre réellement la provenance de la différence en intensités observée. Le rôle joué par les états de polarisation des faisceaux incident et diffusé est également à explorer, sachant que le phénomène de luminescence n'obéit pas à la même règle de sélection que la diffusion Raman.



**Figure B.1** : Spectres de photoluminescence du GaAs avec et sans pointe à la longueur d'onde 633 nm ; temps d'acquisition : 1 s, puissance du laser : 0,2 mW : polarisation incidente parallèle à la nanosonde.

## **C. L'autofocus.**

Il s'agit d'un système opto-mécanique qui assure la régulation de la distance de focalisation entre l'objectif du microscope optique et l'échantillon à analyser, en boucle fermée. Il peut avoir une grande importance dans la réalisation de cartographies en intensité Raman ou luminescence. Cette option, commercialisée par HORIBA Scientific, associée au spectromètre Raman ou à la luminescence, permettra de s'affranchir des problèmes de défocalisation du faisceau, typiquement rencontrés lors de la cartographie de structures de taille millimétrique lorsqu'on utilise un objectif à grande ouverture numérique.

En outre, cette option ajoutera un degré de liberté supplémentaire aux méthodologies de caractérisation des contraintes, permettant de sonder localement les structures en profondeur, d'intérêt particulier pour les structures multicouches. En effet, le système joue le rôle d'un profilomètre, car le traitement du signal de régulation permet de reconstituer le profil de la surface cartographiée.

Ces extensions et améliorations possibles apportées aux techniques utilisées dans cette thèse esquissent également d'autres sujets de caractérisation, en plus de la détermination de l'état des contraintes dans les structures semiconductrices. Ainsi, on peut envisager d'ores et déjà l'étude de structures organiques ou encore, biologiques, par la technique de la photoluminescence exaltée, en particulier.

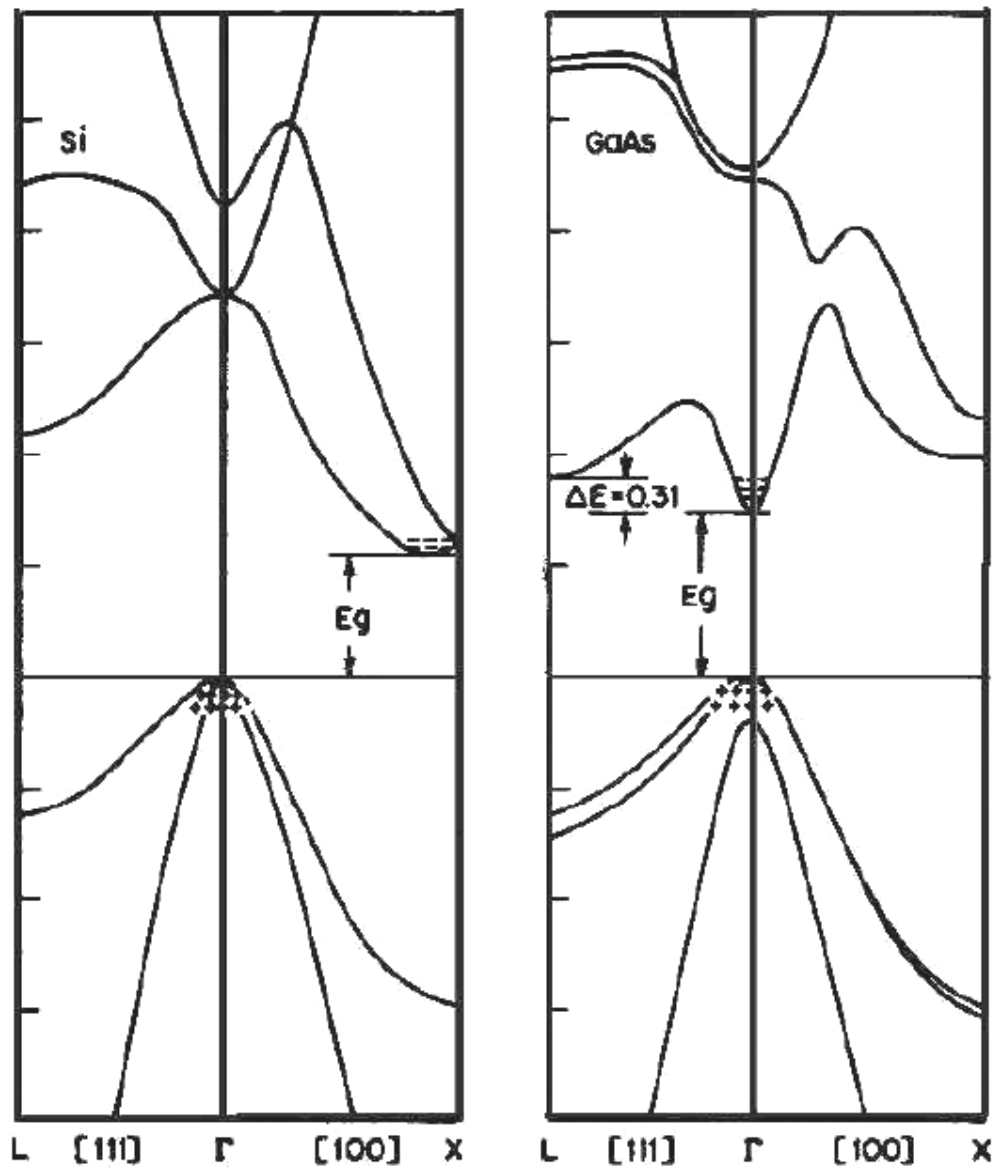
## Annexes

### Annexe A : Structure des bandes de Si et de GaAs

Comme dans tout semi-conducteur, l'interaction entre la lumière et la matière dépend essentiellement de la structure électronique de cette dernière. Afin de comprendre les propriétés de luminescence de silicium et de l'arséniure de gallium, la considération de la structure des bandes est la voie la plus appropriée, car elle permet de mettre en évidence les transitions électroniques qui sont liées à ce phénomène.

Le silicium, de numéro atomique 14, se trouve dans la quatrième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. En dépit d'excellentes propriétés électroniques (mobilité, dopage...), sa structure électronique est responsable pour le faible rendement de la recombinaison radiative des porteurs de charge, comparé à celui des matériaux des colonnes III et V et leurs alliages tels que le gallium et l'arséniure de gallium [1, 2].

En effet, le maximum de la bande de valence du silicium est situé au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin, tandis que le minimum de la bande de conduction se trouve près du point X. En revanche, ces mêmes extrémums se situent tous les deux au point  $\Gamma$  pour l'arséniure de gallium. D'où l'origine de la différence de recombinaison radiative des porteurs, observée après thermalisation (création de phonons) et leur positionnement vers les extrémums des bandes. La figure A1 présente la structure de bandes des deux matériaux. Dans le GaAs, nous pouvons observer que les électrons du bas de la bande de conduction et les trous du haut de la bande de valence peuvent se recombiner directement, donnant naissance à un photon d'énergie équivalente à celle de la bande interdite (*gap* en anglais). Or, ceci n'est pas le cas pour le silicium où la recombinaison radiative passe par une étape intermédiaire qu'est l'émission ou l'absorption d'un phonon. Cela rend ce dernier processus « indirect » alors que le premier (celui du GaAs) est dit « direct ». Ainsi, nous avons les semi-conducteurs à gap direct (fortement luminescents) et indirect (faiblement luminescents). C'est la raison pour laquelle des matériaux comme GaAs, InP, GaN... sont préférentiellement caractérisés par la méthode de photoluminescence, alors que c'est la spectroscopie Raman qui est la technique couramment utilisée pour le Si, Ge et leurs alliages.



*Figure A1 : Structure des bandes des semi-conducteurs Si et GaAs [3]*

## **Annexe B : Matrices de réfraction et de Fresnel**

Ce formalisme est à la base du calcul de l'intensité Raman en tenant compte de l'objectif du microscope optique ou de la configuration en incidence oblique (*off axis* en anglais). Les états de polarisation incidente et diffusée, représentés par les vecteurs champs électriques  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}_d$  entrant dans les équations 1-16 et 1-17, sont donnés par

$$\vec{e}_i = \begin{bmatrix} \cos \theta_i \\ \sin \theta_i \end{bmatrix} \text{ et } \vec{e}_d = \begin{bmatrix} \cos \theta_d \\ \sin \theta_d \end{bmatrix} \quad \text{B.1}$$

où  $\theta_i$  et  $\theta_d$  sont respectivement les azimuts de la lame demi-onde tournante et du polariseur (analyseur). Par ailleurs, la considération de la géométrie de l'expérience en configuration de rétrodiffusion oblique ou à forte ouverture numérique de l'objectif impose un changement de repère ; ainsi, les vecteurs  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}_d$  définis dans le référentiel du laboratoire ( $x, y, z$ ) deviennent respectivement  $\vec{e}_{inc}$  et  $\vec{e}_{diff}$ , donnés par les équations 1-16 et 1-17, dans le repère propre de l'échantillon ( $x', y', z'$ ). Le passage se fait à l'aide des matrices de réfraction  $N$

$$N = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi_i & \sin \varphi_i \\ 0 & -\sin \varphi_i & \cos \varphi_i \end{bmatrix} \quad \text{B.2}$$

et de Fresnel  $F_{10}$  et  $F_{01}$

$$\overline{F_{10}} = \begin{bmatrix} \overline{t_{10}^p} & 0 \\ 0 & \overline{t_{10}^s} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \overline{F_{01}} = \begin{bmatrix} \overline{t_{01}^p} & 0 \\ 0 & \overline{t_{01}^s} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{B.3}$$

Les paramètres  $\overline{t_{10}^p}$  et  $\overline{t_{10}^s}$  sont les coefficients de transmission complexe du milieu sondé « 1 » vers l'ambient « 0 » pour les polarisations orthogonales  $p$  et  $s$ ,  $\varphi_i$  avec  $i = \{1, 2, 3, \dots k\}$  l'angle d'incidence en un point  $i$  se trouvant dans le plan de l'objectif. Dans cette configuration, la polarisation  $s$  est parallèle à la direction  $x$ , tandis que  $p$  est colinéaire à  $y$ . Les paramètres de transmission sont définis par

$$\overline{t_{10}^p} = \frac{2\overline{n}_1 \cos \varphi_1}{\overline{n}_0 \cos \varphi_1 + \overline{n}_1 \cos \varphi_0} \text{ et } \overline{t_{10}^s} = \frac{2\overline{n}_1 \cos \varphi_1}{\overline{n}_0 \cos \varphi_0 + \overline{n}_1 \cos \varphi_1} \quad \text{B.4a}$$

$$\overline{t_{01}^p} = \frac{2\overline{n}_0 \cos \varphi_0}{\overline{n}_0 \cos \varphi_1 + \overline{n}_1 \cos \varphi_0} \text{ et } \overline{t_{01}^s} = \frac{2\overline{n}_0 \cos \varphi_0}{\overline{n}_0 \cos \varphi_0 + \overline{n}_1 \cos \varphi_1} \quad \text{B.4b}$$

Les indices de réfraction  $\overline{n}_i = n_i + jk_i$ ,  $i = \{0, 2\}$  sont des nombres complexes dont la partie imaginaire est liée aux propriétés d'absorption du milieu. Connaissant l'angle  $\varphi_0$  et l'indice du milieu  $\overline{n}_1$ , il est devenu aisé de calculer l'angle d'incidence  $\varphi_1$  vu par l'objet grâce à la loi de réfraction de Snell-Descartes

$$\overline{n_0} \sin \varphi_0 = \overline{n_1} \sin \varphi_1 \quad \text{B.5}$$

Il a été montré numériquement que 4 points définissant 4 angles d'incidence distincts, soit 4 rayons incidents (diffusés) [4], suffisent pour décrire l'état de polarisation incidente (diffusée) avec prise en compte des précédents paramètres dans le référentiel de l'échantillon.

## Annexe C: Matrices de rotation

Cette partie présente les matrices de rotation de l'échantillon dans le plan dans nous avons fait usage dans les chapitres III et IV. Le repère propre de l'échantillon, quelle que soit la configuration de diffusion utilisée (en incidence normale ou oblique), n'est, en général, pas confondu avec le référentiel du laboratoire. Ce « problème de désalignement » est pris en compte par l'introduction d'une matrice de rotation qui assure la colinéarité des axes entre les deux repères. Si l'échantillon est tourné autour de sa normale à la surface (direction  $z$ ), celle-ci est donnée par

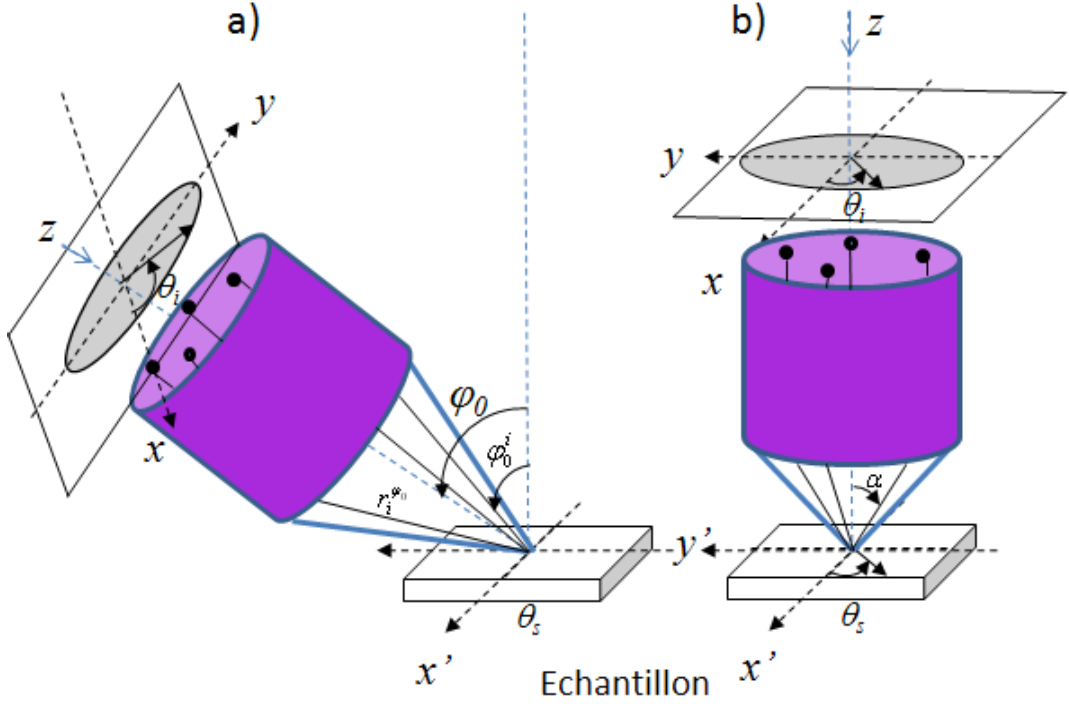
$$T_{rot} = \begin{bmatrix} \cos \theta_s & \sin \theta_s & 0 \\ -\sin \theta_s & \cos \theta_s & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{C.1}$$

L'angle  $\theta_s$  représente l'azimut de l'échantillon dans le plan. Dans formalisme de Stokes-Mueller, elle est remplacée par la matrice de rotation  $M_{rot}$  (cf. équation 4-13). Cependant, une autre matrice peut être également nécessaire pour assurer l'alignement de l'échantillon dans le plan transverse de ce dernier. Elle s'écrit

$$T_y = \begin{bmatrix} \cos \varphi_0 & 0 & \sin \varphi_0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_0 & 0 & \cos \varphi_0 \end{bmatrix} \quad \text{C.2}$$

Et représente une rotation autour de l'axe  $y$  ( $y'$ ). Elle permet de décrire la non-planéité éventuelle (« tilt ») de l'échantillon. Elle décrit également des rayons marginaux incidents sous l'angle  $\varphi_0$  du fait de l'ouverture numérique de l'objectif (cf. figure C.1).





**Figure C1 :** Paramètres géométriques de l'objectif du microscope optique en configurations de rétrodiffusion oblique, b), et normale, a)

## Annexe D : Modélisation de l'ouverture numérique.

L'approche de modélisation de l'ouverture numérique finie consiste à déterminer numériquement la réponse pour chaque point  $i$  se trouvant dans le plan de l'objectif (plan perpendiculaire à la direction de propagation du laser) et d'additionner toutes les réponses. Chaque rayon du faisceau, issu du point  $i$  vers l'échantillon, peut être représenté par un vecteur

$$\vec{r}_i = \begin{bmatrix} \sin(\alpha) \cos(\chi) \\ \sin(\alpha) \sin(\chi) \\ \cos(\alpha) \end{bmatrix} \quad \text{D.1}$$

avec  $\chi = 2 i \pi / N$ ,  $i = \{1, 2, \dots, N-1\}$ , et  $\alpha$  est l'angle formé un rayon  $i$  avec l'axe optique du faisceau ;  $\alpha$  correspond donc au demi-angle effectif de l'ouverture numérique. Si l'on incline un rayon vecteur  $\vec{r}_i$  à l'angle d'incidence  $\varphi_0$ , celui-ci devient

$$\vec{r}_i^{\varphi_0} = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin(\alpha)\cos(\chi) \\ \sin(\alpha)\sin(\chi)\cos(\varphi_0) + \cos(\alpha)\sin(\varphi_0) \\ -\sin(\alpha)\sin(\chi)\sin(\varphi_0) + \cos(\alpha)\cos(\varphi_0) \end{bmatrix} \quad D.2$$

Il vient donc qu'à tout point  $i$  de rayon vecteur  $\vec{r}_i^{\varphi_0}$ , correspond un angle d'incidence  $\varphi_0^i$  qui vaut

$$\varphi_0^i = \cos^{-1}(z_i) = -\sin(\alpha)\sin(\chi)\sin(\varphi_0) + \cos(\alpha)\cos(\varphi_0) \quad D.3$$

Dans ce cas, les équations *B.2*, *B.3*, et *B.4* de l'annexe B doivent être recalculées à partir de cet angle d'incidence, pour chaque point  $i$ , ce qui permet de considérer l'inclinaison du faisceau par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. La figure *C1* montre l'ensemble des paramètres géométriques menant à la modélisation de l'ouverture numérique dans les deux configurations (incidences oblique et normale) utilisées.

A cela, nous ajoutons les corrections azimutales de l'échantillon et de la lame demi-onde insérée dans l'instrument. Les deux paramètres, pour chaque point  $i$ , sont représentés par respectivement par

$$\theta_s^i = \cos^{-1} \left[ \frac{y_i}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2}} \right] \quad \text{et} \quad \theta_{lame}^i = \cos^{-1} \left[ \frac{\sqrt{(y_i z_i)^2 + (x_i^2 + y_i^2)^2}}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2}} \right] \quad D.4$$

Les matrices de correction pour la rotation de l'échantillon et de la lame retard deviennent respectivement

$$S_s^i = \begin{bmatrix} \cos \theta_s^i & \sin \theta_s^i & 0 \\ -\sin \theta_s^i & \cos \theta_s^i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad C_{lame}^i = \begin{bmatrix} \cos \theta_{lame}^i & -\sin \theta_{lame}^i \\ \sin \theta_{lame}^i & \cos \theta_{lame}^i \end{bmatrix} \quad D.5$$

Nous pouvons vérifier facilement que lorsque l'angle  $\alpha$  est nul, l'angle d'incidence  $\varphi_0^i$  devient simplement  $\varphi_0$ , tandis que les angles de corrections azimutales  $\theta_s^i$  et  $\theta_{lame}^i$  deviennent également nuls, conduisant à des matrices de corrections azimutales  $S_s^i$  et  $C_{lame}^i$  égales à l'identité.

## Bibliographie

[1] *Sieh, K. S., Smith, P. V., phys. stat. sol. b 129, 259-269 (1985)*

[2] *James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556–582 (1976)*

[3] *S. M Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> Edition, copyright 1981 by John Wiley and Sons, Inc*

[4] *Razvigor Ossikovski, Quang Nguyen, Gennaro Picardi, and Joachim Schreiber, J. Appl. Phys. 103, 093525 (2008)*

## Résumé

De nos jours, l'augmentation des performances et la réduction des dimensions des composants microélectroniques ou optiques constituant les systèmes électroniques ou optroniques nécessite des techniques de caractérisation non destructrices, capables de sonder des micro- et nanoobjets. C'est dans cette optique que s'inscrivent les techniques de spectroscopie Raman et photoluminescence, capables de caractériser localement les contraintes mécaniques, introduites dans les dispositifs à semi-conducteurs actuels afin d'accroître leurs performances. Ce travail de thèse aborde deux objectifs, l'élargissement des capacités du spectromètre Raman polarimétrique comprenant l'ajout d'un module de détection du signal de luminescence et l'application des techniques et méthodologies développées à la caractérisation des contraintes dans des structures semiconductrices à base de silicium, germanium et arséniure de gallium.

Après une étude expérimentale des paramètres pertinents, la dépolarisation, le retard et le dichroïsme, nécessaire afin de combiner le spectromètre Raman « classique » et un polarimètre, nous avons montré que l'étalonnage d'un tel système dépend de la longueur d'onde de la source d'excitation, ainsi que de la nature de la diffusion considérée (Raman ou Rayleigh). Au titre des applications de la technique, nous avons mesuré des contraintes mécaniques dans des nanolignes de silicium (15 nm d'épaisseur) et des microlignes de germanium grâce à la méthodologie de mesure développée. Les résultats obtenus ont été également modélisés analytiquement afin de mettre en évidence la physique des phénomènes observés. Ainsi, nous avons montré qu'il est possible d'amplifier le signal Raman dans les nanolignes de silicium grâce à la gestion appropriée des polarisations des rayonnements incident et diffusé. La mise en place de la technique de photoluminescence avec le contrôle des états de polarisation, rajoutée à la spectroscopie Raman, nous a permis d'étendre le champ de mesure des contraintes mécaniques dans les structures semiconductrices. Actuellement, grâce à cette technique, nous sommes capables de mesurer des efforts résiduels de l'ordre de 20 MPa, ce qui est au-delà des capacités de la spectroscopie Raman « conventionnelle » essentiellement limitée par la résolution spectrale.

## Abstract :

Nowadays, the increase in performance and the reduction of the dimensions of the microelectronics or optical components integrated in electronics or optronics systems requires non-destructive characterization techniques, capable of probing micro and nano-objects. In this context, Raman spectroscopy and photoluminescence techniques represent characterization tools capable of analyzing locally the mechanical strain, introduced into actual semiconductor devices in order to boost their performance. This PhD thesis work aimed at two objectives, enlarging the capabilities of the polarimetric Raman spectrometer including the addition of a luminescence detection system and applying the developed techniques and methodologies to characterize strain in silicon-, germanium- and gallium-arsenide-based semiconductor structures.

After an experimental study of the pertinent system parameters such as depolarization, retardation and dichroism necessary for combining a conventional Raman spectrometer with a polarimeter, we showed that the calibration of the system depends on the excitation source wavelength, as well as on the nature of the scattered light (Raman or Rayleigh). From applications viewpoint, we measured mechanical strain in silicon nanostripes (15 nm thick) and germanium microstripes by using previously developed measurement methodology. The results obtained were analytically modeled to highlight the physics of the observed phenomena. Thus, we showed that it is possible to enhance the Raman signal in the silicon nanostripes through appropriate polarization control of incident and scattered radiations. The implementation of the photoluminescence technique with control of the polarization states, in addition to Raman spectroscopy, allowed us to extend the range of mechanical strain measurements in semiconductor structures. Actually, by using this technique we are capable of measuring residual stresses of the order of 20 MPa which is beyond the capability of conventional Raman spectroscopy being essentially limited by the spectral resolution.