

Titre: Formation de nano-structures lors de l'ablation du silicium par laser
Title: femtoseconde

Auteur: Nicolas Berton
Author:

Date: 2010

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Berton, N. (2010). Formation de nano-structures lors de l'ablation du silicium par laser femtoseconde [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/457/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/457/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Michel Meunier
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FORMATION DE NANO-STRUCTURES LORS DE L'ABLATION DU SILICIUM PAR
LASER FEMTOSECONDE

NICOLAS BERTON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
NOVEMBRE 2010

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

FORMATION DE NANO-STRUCTURES LORS DE L'ABLATION DU SILICIUM PAR
LASER FEMTOSECONDE

présenté par : BERTON, Nicolas

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FRANCOEUR, Sébastien, Ph.D., président.

M. MEUNIER, Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche.

M. ROORDA, Sjoerd, Ph.D., membre.

À mes parents,

Jean-philippe et Véronique Berton.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier tous ceux m'ayant assisté durant ce travail de maîtrise.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Michel Meunier pour sa patience et ses conseils qui m'ont grandement aidé dans ce travail.

Je veux souligner aussi ma reconnaissance envers mes collègues de bureau et de laboratoire pour les nombreuses discussions que nous avons eu, souvent très constructives. Il fut extrêmement enrichissant de pouvoir travailler avec des personnes aussi talentueuses.

Je tiens aussi à remercier le technicien, Yves Drolet, qui m'a grandement aidé lors de la réalisation du montage.

Enfin, je souhaite remercier les professeurs Sébastien Francoeur et Sjoerd Roorda d'avoir accepté de faire l'évaluation de ce mémoire.

RÉSUMÉ

L'irradiation d'un matériau à des fluences proches de son seuil d'ablation fait naître à sa surface des structures cohérentes périodiques de période de l'ordre de la longueur d'onde, s'étendant perpendiculairement à la polarisation. Celles-ci ont attirées l'attention des chercheurs depuis plus de trente années et leurs origines sont maintenant bien comprises. Cependant, plus récemment, l'utilisation de laser à impulsions ultra-brèves a relancé l'intérêt pour le sujet, suite à l'apparition de nouveaux types de structure et la modification de certaines caractéristiques des "structures classiques". Dans ce mémoire nous proposons des explications permettant de comprendre l'origine de ces modifications et la naissance de ces nouvelles structures.

Des expériences de formation de nanostructures périodiques en irradiant du silicium avec un laser femtoseconde Ti-Sapphire ont été effectuées. Celles-ci ont été réalisées en variant la fluence, le nombre d'impulsion, la durée de l'impulsion et en changeant le milieu environnant.

Des divergences avec la théorie établie de Sipe ont été observées dans le cas des "structures classiques", notamment une certaine instabilité de la période mesurée et une baisse significative de celle-ci, ainsi que l'apparition de structure se développant en deux dimensions. Celles-ci ont été expliquées en modifiant le modèle précédemment cité en prenant en compte l'excitation du matériau pendant la durée de l'impulsion à travers un terme de Drude, c'est le modèle que l'on appelle Sipe-Drude. Nous avons aussi observé des structures plus exotiques, notamment des structures haute fréquence lors de l'irradiation dans les liquides. Leur période est de l'ordre de 100nm et elles se développent perpendiculairement à la polarisation, et ne sont pas observées lors de l'irradiation dans l'air. L'apparition de structures parallèles à la polarisation par dessus les rides classiques pour des fluences élevées a aussi été reportée. Leur période est supérieure à la longueur d'onde incidente. Des explications plus qualitatives basées sur l'interaction entre deux ondes de surface ont été proposées pour ces phénomènes.

Cette étude montre que dans le cas de l'irradiation par une impulsion ultra-brève, il ne faut pas négliger l'excitation du matériau qui a lieu pendant la durée de l'impulsion. Elle indique aussi qu'il existe des phénomènes qui ne sont pas toujours pris en compte et qui vont conduire à la formation de nouvelles structures. Des hypothèses quand à la nature de ceux-ci sont aussi proposées.

ABSTRACT

When a material is irradiated with a laser fluence near its ablation threshold, periodic surface structures appear on its surface. Those structures are perpendicular to the polarisation vector and their periods are close to the laser wavelength. They have been extensively studied for more than thirty years, and their origins are quite well understood. However, the recent use of ultra-short laser sources has renewed the subject. Because of the appearance of other structures and the modification of previously observed surface structures having slightly different characteristics. In that master thesis, we will propose explanations concerning the origins of those modifications and the growth of these new structures.

Experiments were performed on silicon irradiated by a titanium/sapphire femtosecond laser, by varying several parameters including the fluence, number of pulses, pulse duration and the ambient medium. Some discrepancies with the previous theory of J.Sipe have been observed in the case of “classical ripples”, the period obtained after irradiating is slightly random, and definitely lower than the laser incident wavelength; within certain conditions even two dimensional structures can be observed. Those features have been explained using a Sipe-Drude model which takes the electronic excitation during the pulse into account.

Irradiating in a liquid medium, more exotic structures have been observed. In deed, ripples with higher frequency period approaching 100 nm and perpendicular to the polarisation are also formed. Structures growing on the classical ripples are also formed that are parallel to the polarisation and their period is more important than the laser wavelength. These structures are probably due to interference between two surface waves.

This study shows that the effect of the excited electron gaz during the laser irradiation cannot be ignored and that other phenomena, previously not taken into account, leads to new structures. Hypothesis on their origins are also discussed.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----|
| DÉDICACE | iii |
| REMERCIEMENTS | iv |
| RÉSUMÉ | v |
| ABSTRACT | vi |
| TABLE DES MATIÈRES | vii |
| LISTE DES TABLEAUX | x |
| LISTE DES FIGURES | xi |
| LISTE DES ANNEXES | xv |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | xvi |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 2 Revue de littérature sur la génération spontanée de nanostructures . . | 4 |
| 2.1 Interaction laser-matière | 4 |
| 2.1.1 Absorption de l'énergie | 4 |
| 2.1.2 Relaxation de l'énergie | 6 |
| 2.1.3 Temps caractéristiques des différents évènements | 7 |
| 2.1.4 Fonte non thermique | 8 |
| 2.1.5 Conclusion | 8 |
| 2.2 Génération spontanée de nanostructures | 8 |
| 2.2.1 Structures de basse fréquence | 8 |
| 2.2.1.1 Période en fonction du nombre d'impulsion | 12 |
| 2.2.2 Structures de haute fréquence | 13 |
| 2.2.2.1 Période et orientation | 14 |
| 2.2.2.2 Influence de la durée de l'impulsion | 14 |
| 2.2.2.3 Influence du matériau | 15 |
| 2.2.2.4 Influence d'un milieu extérieur | 16 |
| 2.3 Modèle de Sipe | 17 |

| | | |
|------------|---|----|
| 2.3.1 | Présentation du modèle : | 18 |
| 2.3.2 | Application au silicium | 21 |
| 2.3.3 | Phénomène de feedback | 23 |
| CHAPITRE 3 | Montage experimental et procédures | 24 |
| 3.1 | Montage optique | 24 |
| 3.1.1 | Mesure de la durée de l'impulsion | 26 |
| 3.1.2 | Partie imagerie | 28 |
| 3.1.3 | Atténuation | 29 |
| 3.1.4 | Forme spatiale du faisceau | 30 |
| 3.1.4.1 | Mesure à la caméra | 30 |
| 3.1.4.2 | Mesure au couteau | 31 |
| 3.1.4.3 | Mesure avec le spot d'ablation | 32 |
| 3.2 | Préparation des échantillons | 33 |
| 3.3 | Procédure d'irradiation laser | 34 |
| 3.3.1 | Balayage de surface | 34 |
| 3.3.2 | Calcul de la fluence | 35 |
| 3.3.3 | Calcul de la période des structures | 36 |
| CHAPITRE 4 | Résultats experimentaux | 39 |
| 4.1 | Caractéristiques des rides | 39 |
| 4.2 | Influence de la fluence | 39 |
| 4.2.0.1 | Plage de fluences pertinentes | 39 |
| 4.2.0.2 | Apparition de structures bi-dimensionnelles | 42 |
| 4.3 | Influence du nombre d'impulsion | 44 |
| 4.4 | Influence de la durée d'impulsion | 47 |
| 4.4.1 | Influence sur le seuil de modification | 47 |
| 4.5 | Influence du milieu ambiant | 49 |
| 4.5.1 | Structures basse fréquence | 49 |
| 4.5.2 | Structures haute fréquence | 50 |
| 4.5.3 | Seuil de dommage | 53 |
| 4.6 | Structures parallèles à la polarisation | 55 |
| 4.7 | Fabrication sur de larges surfaces | 59 |
| CHAPITRE 5 | Discussion | 63 |
| 5.1 | Modèle de Sipe-Drude | 63 |
| 5.1.1 | Paramètres | 64 |

| | | |
|------------|--|----|
| 5.1.2 | Calcul de la densité de porteur excités | 66 |
| 5.2 | Résultats du modèle | 69 |
| 5.2.1 | Influence sur la période des rides | 69 |
| 5.2.2 | Influence sur la création de structures 2D | 71 |
| 5.2.3 | Influence de facteurs décrivant la surface | 72 |
| 5.2.4 | Influence de facteurs décrivant le gaz électronique | 74 |
| 5.3 | Diminution de la période suite à l'accumulation d'impulsion | 74 |
| 5.4 | Influence de la durée d'impulsion sur le seuil de modification | 76 |
| 5.5 | Structures parallèles à la polarisation | 78 |
| 5.6 | Fabrication dans les milieux liquides | 79 |
| CHAPITRE 6 | CONCLUSION | 81 |
| 6.1 | Synthèse des travaux | 81 |
| 6.2 | Limitations de la solution proposée | 82 |
| 6.3 | Améliorations futures | 82 |
| RÉFÉRENCES | | 84 |
| ANNEXES | | 88 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-------------|--|----|
| Tableau 2.1 | λ/λ_{laser} pour différents diélectriques et métaux lors d'une irradiation à incidence normale. | 10 |
| Tableau 2.2 | λ/λ_{laser} pour différents semi-conducteurs lors d'une irradiation à incidence normale | 11 |
| Tableau 4.1 | Seuils d'ablation et de dommage à une impulsion dans l'eau et dans l'air pour une impulsion de 45 fs. | 54 |
| Tableau 4.2 | Calcul de la période du réseau en utilisant la formule des réseaux appliquée aux résultats de l'ellipsomètre | 60 |
| Tableau 5.1 | Valeurs des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la densité de porteurs excités N_e | 66 |
| Tableau 5.2 | Valeurs des constantes utilisées | 67 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 1.1 | Exemple de structures obtenues en scannant le faisceau laser selon la direction de la polarisation. | 1 |
| Figure 2.1 | Diagramme de bande du silicium. | 5 |
| Figure 2.2 | Longueur d'absorption du silicium | 6 |
| Figure 2.3 | Temps caractéristiques associés aux évènements se déroulant lors de l'ablation laser. | 7 |
| Figure 2.4 | Interaction entre l'onde incidente et une onde diffractée | 9 |
| Figure 2.5 | Période des rides en fonction du nombre d'impulsions pour différents matériaux (Huang <i>et al.</i> [1]). | 13 |
| Figure 2.6 | Période des nano-rides sur ZnO en fonction de la longueur d'onde . . . | 14 |
| Figure 2.7 | Impulsions à 800nm sur GaP en variant la durée d'impulsion | 15 |
| Figure 2.8 | Période des rides en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux | 16 |
| Figure 2.9 | Ablation dans l'huile, pour des impulsions de 3.5nJ, 170fs à 800nm et 90MHz.(Le Harzic <i>et al.</i> [2]) | 17 |
| Figure 2.10 | Faisceau arrivant avec un angle θ_i sur une surface possédant une rugosité $l \ll \lambda$ | 18 |
| Figure 2.11 | Type de surfaces utilisés pour les calculs dans le modèle de Sipe | 19 |
| Figure 2.12 | Efficacité de dépôt de l'énergie $\eta(\vec{k})$ dans l'espace de Fourier selon le modèle de Sipe pour le silicium, F=0.1 S=0.4 | 22 |
| Figure 2.13 | Efficacité de dépôt de l'énergie $\eta(\vec{k})$ dans l'espace de Fourier selon le modèle de Sipe pour le silicium avec F=0.1 et S=10. | 22 |
| Figure 2.14 | Coupes de la fonction d'efficacité pour le Silicium à 800 nm pour S=0.4 et sa transformée de Fourier inverse. | 23 |
| Figure 3.1 | Montage optique. | 24 |
| Figure 3.2 | Programme de contrôle du montage. | 25 |
| Figure 3.3 | Exemple d'utilisation du programme d'ablation. | 26 |
| Figure 3.4 | Traces d'auto-corrélation obtenues avec notre système. | 27 |
| Figure 3.5 | Exemples d'impulsions gaussienne et non gaussienne et leurs auto-corrélations. | 28 |
| Figure 3.6 | Résolution du système d'imagerie. | 28 |
| Figure 3.7 | Principe de l'atténuateur utilisé. | 29 |
| Figure 3.8 | efficacité de l'atténuateur utilisé. | 30 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 3.9 | Faisceau hors focus (rayon à $\frac{1}{e^2}$ en intensité : $200 \mu m$) | 31 |
| Figure 3.10 | Propagation d'un faisceau gaussien. | 31 |
| Figure 3.11 | Mesures au couteau et comparaison avec les mesures obtenues avec la caméra. | 32 |
| Figure 3.12 | Diamètre carré du spot en fonction de l'énergie de l'impulsion incidente (50fs). | 33 |
| Figure 3.13 | Balayage de surface, schéma explicatif et problèmes rencontrés. | 35 |
| Figure 3.14 | Visualisation du faisceau lors de la procédure d'irradiation dans l'eau | 36 |
| Figure 3.15 | Exemple de structures périodiques et leurs transformées de Fourier. | 37 |
| Figure 3.16 | Zoom sur la partie centrale de la transformée de Fourier | 38 |
| Figure 4.1 | Image AFM de rides obtenues en scannant le laser selon une ligne. | 40 |
| Figure 4.2 | Irradiation dans l'air, après 5 impulsions de $\tau=50fs$, $F=1.53 J.cm^{-2}$ | 41 |
| Figure 4.3 | Nombre d'impulsions nécessaires pour observer les structures. | 42 |
| Figure 4.4 | Impulsions de $F=0.36 J.cm^{-2}$, $\tau=50 fs$ à $f=100 Hz$, pour un spot de rayon $6.8 \mu m$ | 43 |
| Figure 4.5 | 20 shots, impulsions de $50 fs$ à $100 Hz$, pour un spot de rayon $6.8 \mu m$ | 43 |
| Figure 4.6 | Surface d'InP irradiée par 20 impulsions à $2100 nm$, d'énergie respective $390 nJ$ et $1100 nJ$ (Borowiec et Haugen [3]). | 44 |
| Figure 4.7 | Image des structures en augmentant le nombre d'impulsions | 45 |
| Figure 4.8 | Période calculée pour les images de la figure 4.7 ($\tau = 1 ps$ $F=0.43 J.cm^{-2}$). | 46 |
| Figure 4.9 | Période en fonction du nombre d'impulsion. | 46 |
| Figure 4.10 | $0.49 J.cm^{-2}$, $50 fs$ respectivement 5,30 et 45 impulsions. | 47 |
| Figure 4.11 | Diamètres carrés en fonction de la fluence pour différentes durées d'impulsion. | 48 |
| Figure 4.12 | Seuil d'ablation et seuil de dommage en fonction de la durée de l'impulsion. | 48 |
| Figure 4.13 | Fabrication dans l'acétone, fluence $0.247 J.cm^{-2}$, $50 fs$, $50 Hz$ respectivement 10, 20 et 40 impulsions. | 49 |
| Figure 4.14 | Image MEB d'un cratère formé après accumulation d'un grand nombre d'impulsions dans l'acétone. | 50 |
| Figure 4.15 | Transformée de Fourier de l'image de la figure 4.14, et coupe selon la ligne pointillée. | 51 |
| Figure 4.16 | Irradiation dans l'eau par 10 impulsions à $0.247 J.cm^{-2}$ suivie d'environ 10000 à $0.141 J.cm^{-2}$ décalées d'environ $3 \mu m$ | 51 |
| Figure 4.17 | $\tau=150 fs$, $F=190 mJ.cm^{-2}$, rayon= $6.5 \mu m$, $v=0.05 mm.s^{-1}$ image vue de haut et à 45° obtenues dans l'eau. | 52 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 4.18 | Ablation dans l'eau à 45 fs 150 mJ.cm^{-2} , $v=0.01 \text{ mm.s}^{-1}$ | 52 |
| Figure 4.19 | Bord d'un cratère après exposition à un très grand nombre d'impulsions (>50000) à très basse fluence ($\sim 0.15 \text{ J/cm}^2$). | 53 |
| Figure 4.20 | Mesure du diamètre au carré des trous en fonction de la fluence après une irradiation dans l'eau temps d'impulsion $\tau=45 \text{ fs}$ | 54 |
| Figure 4.21 | Dunes obtenues sur silicium dans l'air, impulsion de $\tau=50 \text{ fs}$, $N=20$ impulsions à $f=1 \text{ KHz}$, la fluence utilisée est indiquée sur l'image. | 55 |
| Figure 4.22 | Dunes obtenues sur silicium dans l'air, fluence $F=0.458 \text{ J.cm}^{-2}$ $\tau=50 \text{ fs}$, vitesse de translation des moteurs : $v=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$, la polarisation est indiquée en blanc. | 56 |
| Figure 4.23 | Dunes obtenues sur silicium dans l'air, fluence $F=0.458 \text{ J.cm}^{-2}$ $\tau=50 \text{ fs}$, vitesse de translation des moteurs : $v=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$, la polarisation est indiquée en blanc. | 56 |
| Figure 4.24 | Réseau obtenu en scannant à $v=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ pour des impulsions de $\tau=1.7 \text{ ps}$, $F=0.47 \text{ J.cm}^2$ à $f=1 \text{ KHz}$, rayon du spot : $6.5 \mu\text{m}$ | 57 |
| Figure 4.25 | Grooves obtenues sur silicium dans l'air, fluence 0.458 J.cm^2 50 fs vitesse de translation des moteurs : 0.1 mm.s^{-1} , la polarisation est indiquée en rouge. | 57 |
| Figure 4.26 | Grooves obtenues sur silicium dans l'eau, $\tau=50 \text{ fs}$ vitesse de translation des moteurs : 0.1 mm.s^{-1} , la polarisation est indiquée en blanc. | 58 |
| Figure 4.27 | Rides obtenues sur grande surface en balayant celle-ci avec le faisceau. | 59 |
| Figure 4.28 | Diffraction de faisceaux de longueurs d'onde différentes mesurées à l'ellipsomètre pour le réseau présenté sur les figures 4.27 et 4.29. | 60 |
| Figure 4.29 | Observation d'un réseau sur un échantillon de silicium à la lumière du jour. Le second réseau n'a pas été complètement ablaté vers la fin. | 61 |
| Figure 4.30 | Problèmes apparaissant durant la création de structures sur large surface. | 62 |
| Figure 4.31 | Tentative de réseau de trous, en utilisant une fluence plus importante. | 62 |
| Figure 5.1 | Densité de porteurs excités mesurée et calculée en fonction de la fluence pour une impulsion de 100 fs à 625 nm | 65 |
| Figure 5.2 | Variation de la permittivité diélectrique avec la densité d'électrons excités. | 65 |
| Figure 5.3 | Simulation de la densité d'électrons excités par une impulsion courte sur du silicium. | 68 |
| Figure 5.4 | Densité de porteurs excités en fonction de la fluence. | 68 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 5.5 | Calcul de la fonction $\eta(\vec{k})$, d'efficacité de déposition de l'énergie dans l'espace de Fourier en variant N_e (les différentes figures sont tracées avec la même échelle de couleur). | 69 |
| Figure 5.6 | Exemple de structures obtenues à différentes fluences, $\tau=50$ fs, $f=100$ Hz. | 70 |
| Figure 5.7 | Variation du pic de la fonction d'efficacité $\eta(\vec{k})$, calculée en utilisant le modèle de Sipe-Drude pour des densités de porteurs excités allant de 0 à $1,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ | 70 |
| Figure 5.8 | Prédictions de structures bi-dimensionnelles dans le modèle de Sipe-Drude. | 72 |
| Figure 5.9 | Dépendance de la période calculée en fonction du facteur de forme S. . | 73 |
| Figure 5.10 | Dépendance de la période calculée en fonction des paramètres du gaz d'électron libre. | 74 |
| Figure 5.11 | Densité de porteurs excités en fonction de la fluence pour un spot Gaussien. | 75 |
| Figure 5.12 | Seuil d'ablation et seuil de dommage en fonction de la durée de l'impulsion. | 76 |
| Figure 5.13 | Calcul de l'énergie déposée, impulsion de $\tau = 400 \text{ fs}$, $F=0.32 \text{ J.cm}^2$. . | 78 |
| Figure 5.14 | Interaction entre deux ondes de surface se propageant selon des directions faisant un angle θ | 79 |
| Figure 5.15 | Utilisation du modèle de Sipe-Drude à 400 nm pour prévoir les HFS. . | 80 |
| Figure A.1 | Exemple d'un montage FROG SHG | 88 |
| Figure A.2 | Trace de FROG SHG pour des impulsions avec une dérive de fréquence. Les traces doivent être symétriques, et donc la direction du temps n'est pas déterminée. (image tirée du site de R.Trebino http://www.physics.gatech.edu/gcuo) | 90 |
| Figure A.3 | Mesure d'une impulsion de 4.5 fs en utilisant la méthode FROG SHG. [4] | 90 |
| Figure A.4 | Principes permettant de remplacer la ligne à délai et le spectromètre (image tirée du site de R.Trebino http://www.physics.gatech.edu/gcuo) . | 91 |

LISTE DES ANNEXES

| | | |
|----------|--|----|
| Annexe A | Mesure temporelle de l'impulsion, méthode FROG | 88 |
|----------|--|----|

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|------------|---|
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| LIPSS | Laser Induced Periodic Surface Structure |
| LFS | Low Frequency Structures |
| HFS | High Frequency Structures |
| FROG | Frequency Resolved Optical Gating |
| GRENOUILLE | Grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light e-fields |

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Lors de l'ablation laser d'un matériau, des structures peuvent apparaître spontanément à la surface de celui-ci. En fonction de la fluence utilisée, ces structures peuvent être de taille micrométrique ou nanométrique. Pour des fluences suffisamment faibles, des structures périodiques de période de l'ordre de la longueur d'onde ont été observées. Celles-ci se développent en réseau périodique perpendiculaire à la polarisation de l'onde incidente. Ces structures ont été reportées pour des impulsions laser possédant des longueurs d'onde et des durées variées, et ce pour tout type de matériau. La figure 1.1 montre un exemple de ce type de structure.

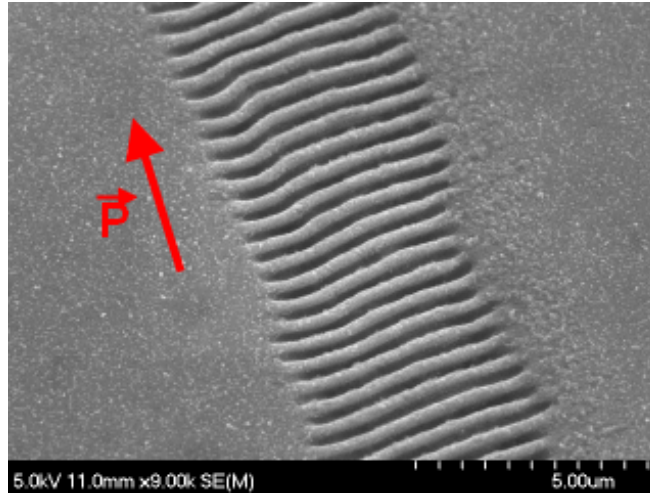


Figure 1.1 Exemple de structures obtenues en scannant le faisceau laser selon la direction de la polarisation.

De telles structures peuvent poser problème lorsqu'on cherche à obtenir un usinage précis. D'un autre côté, l'apparition spontanée de ces structures cohérentes peut permettre une nanostructuration rapide du matériau sur une grande surface. Mieux contrôlées, elles pourraient être utilisées dans la fabrication de cristaux photoniques, ou de structures plasmoniques à coûts réduits. Une rugosité contrôlée à ces échelles est aussi intéressante pour la fabrication de matériaux super-hydrophobes. C'est pourquoi elles ont été étudiées de manière approfondie durant les quarante dernières années.

Dans son modèle de 1983, J. Sipe [5] propose une explication à la naissance de ces struc-

tures concordant très bien avec les observations obtenues lors de l'irradiation de matériaux par des impulsions longues. Les structures prévues, perpendiculaires à la polarisation et de période égale à la longueur d'onde dans la plupart des cas étaient semblables à celles observées.

Cependant, même si des efforts ont été fournis dans le domaine depuis quatre décennies, et que l'origine de ces structures est plutôt bien expliquée maintenant, certains points restent à éclairer, particulièrement lors de l'utilisation d'impulsions ultra-brèves de l'ordre de la dizaine de femtosecondes à la picoseconde. En effet, des expériences plus récentes utilisant ces impulsions ont fait apparaître quelques différences avec la théorie citée ci-dessus. Les périodes observées pour les impulsions ultra-courtes sont de l'ordre de 20% plus courtes que celles prévues et les résultats obtenus sont très peu reproductibles. Par exemple, lors de l'irradiation de silicium par une impulsion ultra-brève à 800nm, les différents groupes reportent des périodes allant de 650 à 780 nm. De plus, certaines structures non-prévues par le modèle commencent à apparaître, à savoir des structures de période bien inférieure à la longueur d'onde, ainsi que des structures d'orientation parallèle à la polarisation. L'origine de ces structures fait encore débat, car aucune explication proposée ne fait l'unanimité.

Objectifs de recherche

Ce travail s'est concentré sur l'étude de l'interaction d'un laser femtoseconde avec une surface de silicium cristallin.

Dans un premier temps, nous avons effectué une série d'irradiations en variant différents paramètres de l'interaction. Ainsi, des expériences en variant la fluence, le nombre d'impulsions successives, la durée de l'impulsion et le milieu ambiant ont été réalisées. Le but de cette étude était de mettre en place des procédés de génération de nanostructures précis et contrôlables.

Dans ce travail, nous avons identifié certaines structures non-conventionnelles, notamment les structures hautes fréquences observées lors de l'irradiation en milieu liquide, et les structures parallèles à la polarisation apparaissant par dessus les rides pour des fluences suffisamment élevées. Nous avons aussi remarqué une tendance à la création d'un réseau bidimensionnel lors de l'irradiation par un faible nombre d'impulsions pour des fluences suffisamment élevées.

Cette tendance sera expliquée en utilisant un modèle présenté au Chapitre 4, basé sur le modèle conventionnel de J. Sipe, modifié en y ajoutant un terme de Drude pour prendre en compte l'excitation du matériau par l'impulsion ultra-brève.

Ce modèle explique aussi pourquoi les structures observées possèdent une périodicité plus faible que la longueur d'onde. Nous verrons que l'influence des paramètres décrivant

la rugosité de surface devient non-négligeable dans le cadre du modèle de Sipe-Drude, ce qui n'est pas le cas lorsque le modèle classique est appliqué au silicium. Cela permettra de comprendre pourquoi les résultats reportés dans la littérature s'étendent sur une plage allant de 650 à 780 nm.

Plan du mémoire

Dans une première partie, une description théorique de l'interaction laser matière sera présentée. Elle sera suivie d'une brève revue des différents travaux effectués sur les structures périodiques induites par laser, notamment le modèle de John Sipe sur lequel nous nous appuyerons par la suite.

Le montage expérimental mis en place sera présenté dans le second chapitre, ainsi que les conventions choisies et méthodes utilisées pour mesurer les différents paramètres.

Les résultats concernant la génération de structures pour différents paramètres d'irradiation seront présentés dans le chapitre 3, incluant entre autres les structures obtenues dans l'eau, ainsi que les structures parallèles à la polarisation. Des structures réalisées sur grande surface seront aussi exposées. Enfin la quatrième partie consistera en une discussion de ces résultats et une tentative d'interprétation de quelques uns de ces derniers en utilisant le modèle de Sipe-Drude.

CHAPITRE 2

Revue de littérature sur la génération spontanée de nanostructures

L'interaction entre une impulsion laser et un matériau est un phénomène complexe. Son étude nécessite la prise en compte d'un grand nombre de paramètres : la structure du cristal, ainsi que sa réponse à l'onde incidente, mais aussi les défauts que peut comporter sa surface. Il faut aussi prendre en compte les caractéristiques de l'irradiation, à savoir : la forme temporelle et spatiale de l'impulsion ainsi que son intensité. Dans un premier temps les principales étapes de l'interaction entre une onde électromagnétique et un cristal seront présentées. La seconde partie se concentrera sur les effets que peut avoir la rugosité de la surface lors de l'interaction, et en particulier son influence sur la génération spontanée de nanostructures à la surface du matériau. Nous présenterons dans cette partie les différentes études déjà réalisées sur le sujet.

2.1 Interaction laser-matière

Les paragraphes suivants ont pour but de décrire les différents processus entrant en jeu lors de l'interaction entre une onde lumineuse et un solide. Dans un premier temps, les différents processus d'absorption de l'énergie seront décrits. Puis nous discuterons de la relaxation de cette énergie et des différents temps caractéristiques associés. Cette discussion permettra de justifier la façon dont le matériau est modélisé durant la durée de l'impulsion.

2.1.1 Absorption de l'énergie

Supposons tout d'abord que le matériau est un cristal parfait. Ce cristal est composé d'électrons de valence et d'ions et qui sont eux-mêmes composés d'un noyau et d'électrons fortement liés à celui-ci que l'on appelle les électrons de cœur. Comme les énergies de liaison de ces derniers sont bien supérieures aux excitations réalisables pour les puissances auxquelles nous travaillons, ils peuvent être ignorés. Les électrons de valence présentent la caractéristique d'être spatialement délocalisés, et sont donc généralement représentés dans un schéma de structure de bande : $\varepsilon(\vec{k})$, où \vec{k} est le moment cristallin d'un électron. Le silicium étant semi-conducteur, il existe une bande d'énergie interdite entre le dernier niveau occupé, et celui supérieur, tel que montré sur la figure 2.1.

Les électrons de valence sont les principaux acteurs de l'interaction entre le solide et l'onde électromagnétique. Leur structure de bande va donc intervenir de manière importante dans la compréhension des phénomènes d'absorption de l'énergie par le solide. La figure 2.1 montre

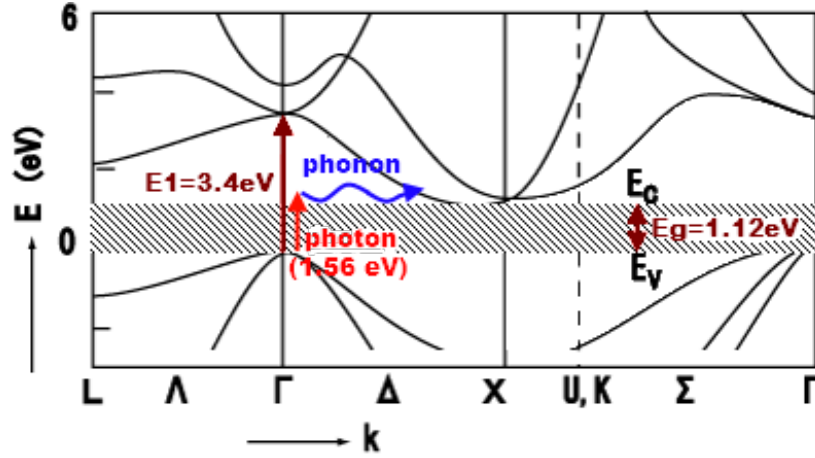


Figure 2.1 Diagramme de bande du silicium (à partir de Chelikowsky et Cohen [6]).

la structure de bande du silicium cristallin. (pour plus de détails sur la structure de bande veuillez consulter Ashcroft et Mermin [7]). On y montre que l'électron peut subir une transition directe suite à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à 3.4eV (environ 366nm) ou une transition indirecte dans le cas où un phonon est impliqué dans la transition (En bleu sur la Fig 2.1). La dernière étant beaucoup moins probable, on peut voir sur le tracé de la longueur de pénétration en fonction de la longueur d'onde (Fig 2.2) une baisse très nette de l'absorption aux grandes longueurs d'onde . On peut aussi noter un 'saut' d'un ordre de grandeur vers 366nm correspondant à la transition directe. Cependant dans le cas d'une interaction avec une impulsion femtoseconde, le champ électrique est tellement intense que certains phénomènes, négligeables à faible puissance deviennent prépondérants. Par exemple, lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est suffisante, des processus d'absorption de l'énergie à plusieurs photons deviennent non négligeables. Ces processus non-linéaires nécessitent de très hautes puissances crêtes et sont souvent observés dans le cas d'impulsions ultra-brèves. Un électron de la bande de valence peut alors absorber deux photons, ce qui correspond pour un laser à 800nm à une énergie de : $E = 2\hbar\omega = 2 * 1.56 = 3.12\text{eV}$, qui est de l'ordre du gap direct du silicium. Cependant, les processus multi photoniques ont des sections efficaces très faibles les rendant imperceptibles dans la plupart des cas. Mais dans le cas d'une impulsion femtoseconde, on ne peut plus se contenter de considérer uniquement les processus linéaires, la densité de photons étant telle que les processus multi photoniques deviennent prédominants dans l'excitation initiale d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Une fois ces électrons arrivés dans la bande de conduction, ceux-ci vont absorber l'énergie de l'onde électromagnétique par effet Bremsstrahlung inverse et gagner ainsi de l'énergie

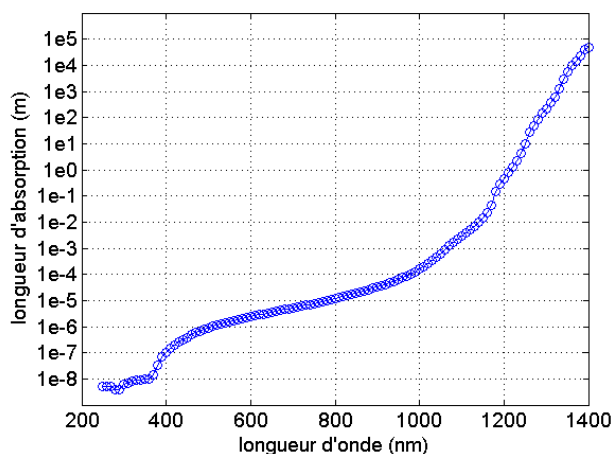


Figure 2.2 Longueur d’absorption du silicium. Une valeur de 10 μ m (valeur à 800 nm) signifie que l’intensité aura chuté à 36 % ($1/e$) de sa valeur initiale au bout de ce trajet dans le silicium. (d’après [8])

cinétique. Ces électrons “énergétiques” peuvent ensuite céder une partie de leur énergie à un électron de valence pour l’exciter vers la bande de conduction, ce que l’on appelle ionisation par impact. Ce processus va entraîner une augmentation du nombre d’électrons excités (effet d’avalanche).

2.1.2 Relaxation de l’énergie

Il existe plusieurs processus qui permettront à l’électron excité de redistribuer l’énergie acquise durant l’illumination. Ces processus se déroulent sur des temps caractéristiques différents, et donc, seuls les plus rapides vont interagir avec l’impulsion ultra-brève.

Relaxation électron-électron : Un électron excité étant en interaction avec les autres électrons du solide, il peut donc céder une partie de son énergie lors de “collisions” avec ces derniers. Ainsi le gaz électronique se retrouvera à l’équilibre sous la forme d’une distribution de Fermi-Dirac. Cette ‘thermalisation’ du gaz électronique est extrêmement rapide avec une durée caractéristique de l’ordre de quelques femtosecondes. Elle a lieu pendant l’irradiation. En fin d’impulsion, le faisceau laser interagit donc avec un système composé du solide et d’un gaz d’électrons de conduction beaucoup plus chaud.

Relaxation électron-phonons : Les électrons peuvent aussi transmettre leur énergie aux vibrations du réseau. La structure de bande prend en compte l’interaction entre les électrons

et les ions du réseau dans une position statique, cependant les ions peuvent vibrer autour de leur position théorique. L'étude de ces vibrations a conduit à introduire une quasi-particule appelée phonon qui décrit ces vibrations.

Les électrons peuvent céder leur énergie à ces phonons, donc au réseau cristallin, ce qui est macroscopiquement associé à une élévation de température du solide. Cette interaction se produit de manière beaucoup plus lente, avec une durée caractéristique qui sera plutôt de l'ordre de la picoseconde. La thermalisation du gaz de phonons prend quant à elle une durée de l'ordre de la dizaine de picosecondes. On peut donc négliger cette interaction pendant la durée de l'impulsion, et considérer que le réseau cristallin n'a pas bougé.

Relaxation radiative : Un électron excité étant en interaction avec le trou qu'il a laissé dans la bande de valence peut se recombiner avec celui-ci en émettant un photon. Cependant ce phénomène que l'on appelle luminescence possède un temps caractéristique relativement long comparé aux deux autres. (de l'ordre de la nanoseconde) Il est donc moins crucial dans l'étude qui nous intéresse.

2.1.3 Temps caractéristiques des différents événements

La figure 2.3 montre les temps caractéristiques associés aux différents processus se déroulant lors de l'ablation par laser femtoseconde.

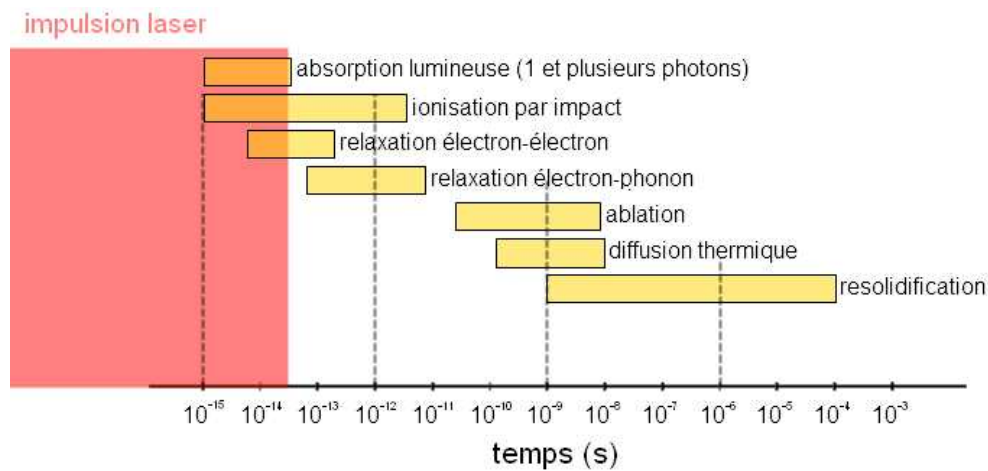


Figure 2.3 Temps caractéristiques associés aux événements se déroulant lors de l'ablation laser.

2.1.4 Fonte non thermique

Lors de l'irradiation par une impulsion laser, l'énergie absorbée par les électrons n'est transmise au réseau qu'au bout d'une durée de quelques picosecondes. C'est pourquoi on peut considérer que le réseau n'est pas affecté durant la durée de l'impulsion. Cependant, pour des impulsions ultra-brèves suffisamment intenses, un phénomène de "fonte non thermique" se produit (Korfiatis *et al.* [9]). Lorsqu'une quantité suffisante d'électrons de la bande de valence se retrouvent excités (environ 10% du nombre total d'électrons de valence, soit une densité de $2.10^{22}cm^{-3}$), les liens covalents entre les atomes de silicium se retrouvent affaiblis, et une réorganisation ultra-rapide du réseau cristallin se produit. Cette fonte non-thermique a lieu en quelques centaines de femtosecondes, avant que les électrons aient eu le temps de céder leur énergie aux phonons du cristal. Pour des impulsions de l'ordre de cent femtosecondes, celle-ci devient importante pour des fluences supérieures à $1.5F_{seuil}$ (Sokolowski-Tinten *et al.* [10]).

Pour des fluences inférieures, le phénomène de fonte est de nature thermique, les électrons cèdent leur énergie au réseau augmentant la température, ce qui a pour effet d'augmenter la taille moyenne des liaisons covalentes, et entraîner la fonte du matériau localement. Dans nos expériences, les fluences sont suffisamment faibles pour pouvoir négliger le phénomène de fonte non-thermique.

2.1.5 Conclusion

Nous verrons plus tard que les nanostructures observées résultent d'une déposition inhomogène de l'énergie qui a lieu durant l'impulsion.

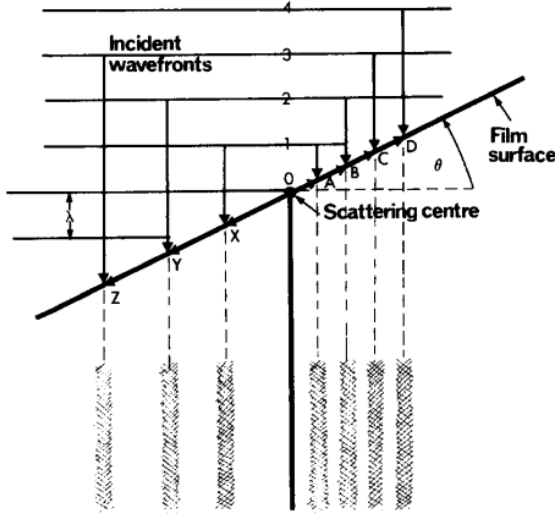
Pour les impulsions très brèves que nous utilisons ($<5ps$), seul le gaz électronique peut avoir un impact significatif sur la déposition d'énergie durant cette période. Il faudra donc prendre en compte l'excitation du matériau pendant la durée de l'impulsion, ce que l'on pourra faire en considérant le gaz d'électrons est excité en plus du solide.

2.2 Génération spontanée de nanostructures

2.2.1 Structures de basse fréquence

Lors de l'interaction d'un laser avec un solide, si l'intensité laser est suffisante la surface subira des modifications irréversibles. Pour une certaine plage de fluence, ces modifications se développent en structures cohérentes suite à l'apparition de défauts périodiques en surface. Ces structures, appelées LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) ont été reportées pour la première fois en 1965 par Birnbaum (Birnbaum [11]) qui a observé l'apparition de

défauts périodiques sur un miroir de germanium irradié par un laser rubis (laser pulsé de durée quelques dizaines de μs).



(a) (Emmony *et al.* [12])

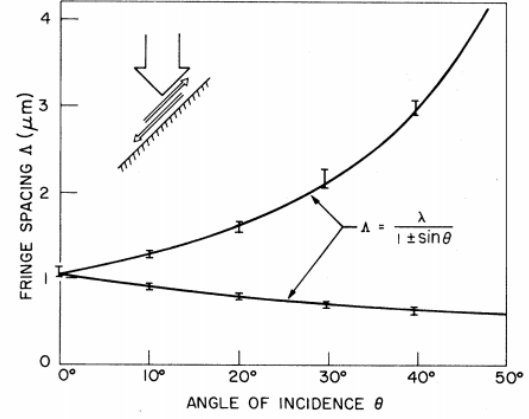


FIG. 2. Ripple spacing Λ vs angle of incidence θ for p -polarized, $\lambda = 1.06 \mu m$ pulses on Si and GaAs.

(b) (Fauchet [13])

Figure 2.4 Interaction entre l'onde incidente et une onde diffractée, comparaison avec les observations.

En 1973, Emmony (Emmony *et al.* [12]) reporte une dépendance de la période des structures créées en fonction de l'angle d'incidence de la lumière sur le matériau (Fig. 2.4(a)).

Une irradiation par un faisceau de polarisation P avec un angle d'incidence θ donnera un réseau de période :

$$\frac{\lambda}{1 \pm \sin(\theta)}$$

Un faisceau de polarisation S donnera une période de :

$$\frac{\lambda}{\cos(\theta)}$$

Il en déduit que ces structures sont sûrement résultantes d'une interaction entre l'onde incidente et une onde diffractée qui se propagerait à la surface (voir Fig. 2.4(a)). Cette interaction va entraîner un chauffage non-uniforme de l'échantillon, plus d'énergie étant déposée dans les zones où l'onde diffractée est en phase avec l'onde incidente. Ce réseau résultant de l'interférence va se retrouver marqué de manière permanente sur la surface lors de l'ablation.

| | $0.8\mu m$ | $1.06\mu m$ | $9.3\mu m$ | $10.6\mu m$ |
|---------------|---|------------------------|-------------------------|---|
| BaF2 | $120fs \begin{cases} 0.29 \perp \\ 0.75 - 1.12 \parallel \end{cases}$ [14] | | | |
| TiO2 | $(150fs)0.213 \perp$ [15] | | | |
| Diamant | $100fs \begin{cases} 0.26 \parallel \\ 0.94 \perp \end{cases}$ [16] $(120fs)0.18 \perp$ [17] $(100fs)0.76 \perp$ [18] | | | |
| Saphir | $130fs \begin{cases} 0.91 \perp \\ 0.325 \perp \end{cases}$ [3] | | | |
| fused silica | $(150fs)0.32 \perp$ [19] | | | |
| Quartz | | | | $(150ns)1 \perp$ [20] $1 \perp$ [21] |
| Copper | | | | $(150ns)1 \perp$ [20] |
| Ni_xP_{1-x} | | | $(50ns)0.95 \perp$ [22] | $(50ns)0.98 \perp$ [22] |
| Al | | $(7ns)0.95 \perp$ [23] | | |
| Pt | $(65fs)0.76 \perp$ [24] | | | |
| Au | $(65fs)0.73 \perp$ [24] | | | |
| Ti | $(100fs)0.775 \perp$ [18] | | | |
| acier | $164fs \begin{cases} 0.80 \perp \\ 0.4 \perp \end{cases}$ [25] | | | |

Tableau 2.1 λ/λ_{laser} pour différents diélectriques et métaux lors d'une irradiation à incidence normale. L'orientation des rides par rapport à la polarisation est perpendiculaire (\perp) ou parallèle (\parallel).

Comme il est montré dans les tableaux 2.1 et 2.2, ces structures ont été observées sur de nombreux matériaux, pour des lasers de longueurs d'onde et de durées différentes.

Bien que cette explication fut très précise en ce qui concernait la dépendance de la période en fonction de l'angle d'incidence, comme on peut le voir sur la figure 2.4(b). Elle ne permettait pas de comprendre totalement les caractéristiques des structures. En effet, l'interaction entre l'onde incidente et une onde diffractée par un défaut ponctuel devrait donner des cercles concentriques centrés en ce défaut.

Il était donc nécessaire de prendre en compte la polarisation de l'onde. Un travail plus complet fut donc effectué vers 1982, pour expliquer théoriquement l'apparition de ces structures. Guosheng (Guosheng *et al.* [34]), d'un coté, et Sipe de l'autre (Sipe *et al.* [5]) ont proposé deux modèles permettant de prévoir la période et la dépendance en polarisation des structures. Ces modèles sont basés sur une résolution des équations de Maxwell dans l'espace de Fourier. De plus, dans son article, Sipe critique l'image communément admise de l'interaction avec une onde de surface. En effet, dans le cas des semi-conducteurs, une telle onde se

| λ | $0.8\mu m$ (1.55eV) | $1.06\mu m$ (1.17eV) | $1.3\mu m$ (0.95eV) | $2.1\mu m$ (0.59eV) |
|-------------|--|---|---|---|
| InAs 0.35eV | (130fs)0.875 \perp [3] | | (100fs)0.85 \perp [3] | (100fs)0.86 \perp [3] |
| Ge 0.67eV | | (80ns) $\sim 1 \perp$ [12] | | (100fs)0.86 \perp [3] |
| Si 1.12eV | (100fs)0.81-0.94 \perp [26] (100fs)0.8 \perp [27] (130fs)0.85 \perp [3] $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.75 - 0.88 \perp \\ 0.25 \parallel \end{array} \right.$ [28] | (100ns) $\sim 0.96 \perp$ [29] (100ps) $\sim 1 \perp$ [13] (100fs)0.77 – 0.87 \perp [2] | $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.8 \perp \\ 0.5 \parallel \end{array} \right.$ [27] (100fs)0.81 \perp [3] | $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.8 \perp \\ 0.5 \parallel \end{array} \right.$ [27] (100fs)0.76 \perp [3] |
| InP 1.34eV | (130fs)0.875 \perp [3] $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.74 - 0.94 \perp \\ 0.41 - 0.45 \perp \end{array} \right.$ [30] | | $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.89 \perp \\ 0.24 \perp \end{array} \right.$ [3] | $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.83 \perp \\ 0.205 \perp \end{array} \right.$ [3] |
| GaAs 1.42eV | | (100ps) $\sim 1 \perp$ [13] | | $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.79 \perp \\ 0.224 \perp \end{array} \right.$ [3] |
| GaP 2.26eV | $130fs \left\{ \begin{array}{l} 0.875 \perp \\ 0.213 \perp \end{array} \right.$ [3] $150fs \left\{ \begin{array}{l} 0.85 \perp \\ 0.219 \perp \end{array} \right.$ [31] | | $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.81 \perp \\ 0.231 \perp \end{array} \right.$ [3] | $100fs \left\{ \begin{array}{l} 0.90 \perp \\ 0.195 \perp \end{array} \right.$ [3] |
| ZnSe 2.82eV | (130fs)0.213 \parallel [32] | | | |
| ZnO 3.37eV | (125fs)0.364 \perp [33] | (30ps)0.385 \perp [33] | | |

Tableau 2.2 λ/λ_{laser} pour différents semi-conducteurs lors d'une irradiation à incidence normale. Le gap des différents semi-conducteurs est indiqué, ainsi que l'énergie des photons correspondant à la longueur d'onde. L'orientation des rides par rapport à la polarisation peut être perpendiculaire (\perp) ou parallèle (\parallel).

propageant en surface ne satisferait pas aux équations de Maxwell. C'est pourquoi il introduit le concept de 'champs rémanents', non-propagatifs, qui interagiraient avec l'onde incidente. Ils prédisent des pics de déposition de l'énergie dans l'espace de Fourier correspondant très bien aux observations expérimentales. Ils retrouvent ainsi les structures perpendiculaires à la polarisation, ainsi que la dépendance en fonction de l'angle d'incidence.

Cependant, comme nous pouvons le voir sur les tableaux 2.1 et 2.2, depuis l'avènement des lasers à impulsions ultra-brèves de nombreux groupes ont reportés des structures différentes de celles prédites lors de l'utilisation d'impulsions femtosecondes ou picosecondes. Une diminution de la période des rides dans le cas des semi-conducteurs et des métaux est généralement observée (Bonse *et al.* [26], Costache *et al.* [28], Crawford et Haugen [27], Le Harzic *et al.* [2], Bonse *et al.* [30], Vorobyev *et al.* [24]), celle observée est de l'ordre de 80% de λ . Ces structures de période proche de la longueur d'onde incidente, perpendiculaires à la polarisation, sont appelées structures basse fréquence (ou LFS pour Low Frequency Structure). De plus des structures complètement différentes sont observées, leur période est souvent bien plus faible que la longueur d'onde, et leur orientation peut être parallèle ou perpendiculaire à la polarisation. Ces structures de période inférieures à $\lambda_{laser}/3$ sont appelées structures haute fréquence (ou HFS pour High Frequency Structure).

Au contraire, on peut observer dans le tableau 2.1 que les observateurs utilisant des impulsions pico et nanosecondes ne reportent que des structures de période très proche de la longueur d'onde, perpendiculaires à la polarisation.

2.2.1.1 Période en fonction du nombre d'impulsion

Une diminution de la période des structures observées avec l'augmentation du nombre d'impulsions a aussi été reportée par quelques auteurs. Dans ses expériences sur l'InP, Bonse (Bonse *et al.* [30]) rapporte une période moyenne qui passe de 750nm pour 2 impulsions, à 590nm pour 100 impulsions. Dans son article, on peut aussi remarquer que la période des structures haute fréquence est bien moins affectée par le nombre d'impulsions.

Dans son article, Huang (Huang *et al.* [1]) rapporte aussi cette diminution pour différents types de matériaux. Il explique celle-ci par le couplage laser-plasmon de surface assisté par la structure périodique. Il est intéressant de noter que celui-ci fait aussi état d'une variation spatiale de la période, les structures situées en périphérie du cratère étant de période légèrement inférieure à celles situées au centre. Il attribue cela à une variation locale de la densité d'électrons excités par l'impulsion laser, à cause de sa forme gaussienne.

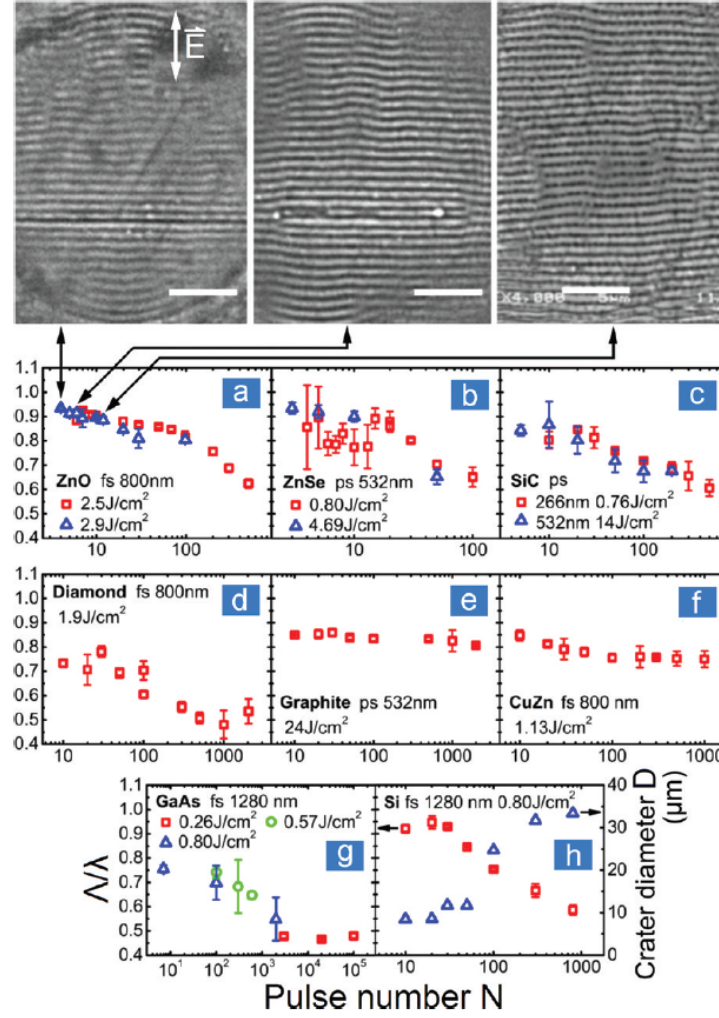


Figure 2.5 Période des rides en fonction du nombre d'impulsions pour différents matériaux (Huang *et al.* [1]).

2.2.2 Structures de haute fréquence

Les structures dont la période est inférieure à 33% de la longueur d'onde de l'impulsion incidente sont appelées structures haute fréquence. Elles apparaissent dans différentes conditions, uniquement dans le cas d'impulsions ultra-brèves. Contrairement aux structures basses fréquence, elles dépendent fortement du matériau et ne sont d'ailleurs pas observées sur tous les matériaux. Cependant, certaines caractéristiques ressortent de leur étude.

2.2.2.1 Période et orientation

Leurs périodes semblent suivre une relation de proportionnalité avec la longueur d'onde du laser incident (figure 2.6, (Huang *et al.* [33])), avec dans le cas présent : $\Lambda \sim 0.37\lambda_{inc}$ pour le ZnO.

Cependant, dépendamment du matériau, ce facteur de proportionnalité semble varier. Elles sont sensibles à la polarisation, cependant, selon les matériaux, leur orientation peut être parallèle, ou perpendiculaire à celle-ci.

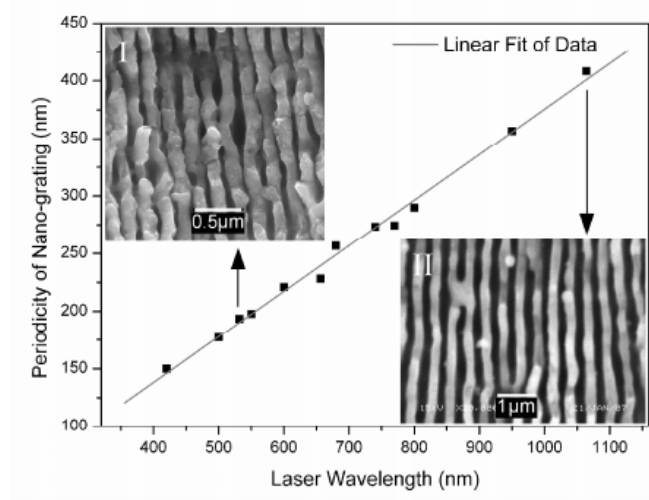


Figure 2.6 Période des nano-rides sur ZnO en fonction de la longueur d'onde. Les images sont prises pour les lasers ps à 532 et 1064nm respectivement (Huang *et al.* [33]).

2.2.2.2 Influence de la durée de l'impulsion

Les structures haute fréquence n'étaient pas présentes lors de l'irradiation par laser nano-seconde, il semble nécessaire d'avoir une impulsion ultra-courte pour observer ces structures. Cependant peu d'études ont été effectuées pour observer l'effet de ce paramètre sur l'apparition de celles-ci. La durée minimale nécessaire à leur apparition n'est pas tout à fait absolument déterminée, cependant d'après les travaux de Hsu (Figure 2.7) pour le GaP, il semblerait qu'elle se situe aux alentours de 80ps, et que le nombre d'impulsions nécessaire pour observer ces structures augmente avec la durée de celles-ci.

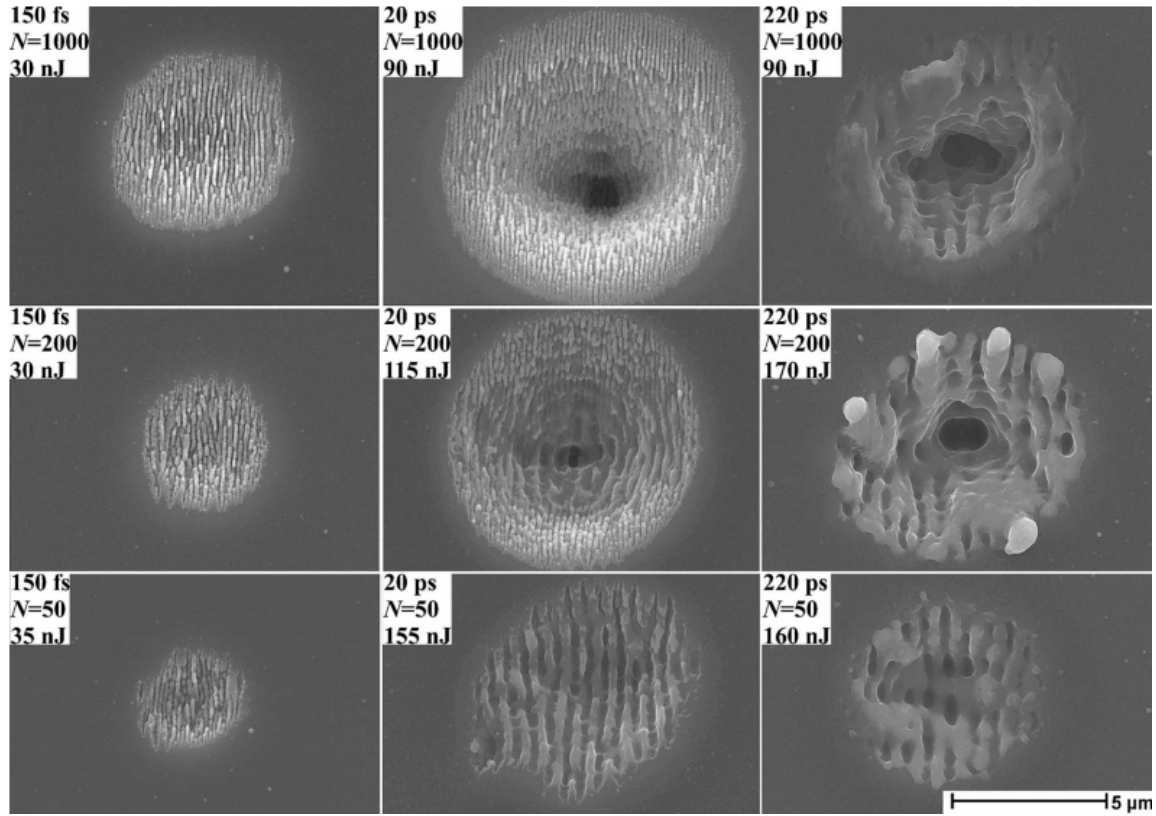


Figure 2.7 Impulsions à 800nm sur GaP, les structures haute fréquence sont remplacées par des structures basse fréquence avec l'augmentation de la durée de l'impulsion(Hsu *et al.* [31]).

2.2.2.3 Influence du matériau

Dans une étude comparant l'apparition de ces structures haute fréquence en fonction de la longueur d'onde incidente pour différents semi-conducteurs, Borowiec (Borowiec et Haugen [3]) fait ressortir une relation entre l'apparition de ces structures et le rapport entre l'énergie des photons incidents et le gap d'énergie.

Un gap plus grand que l'énergie des photons incidents semble nécessaire pour observer ces structures. On peut aussi observer cela sur la figure 2.8. Cela entraîne en effet une certaine transparence du matériau pour l'absorption à un photon, privilégiant les processus multiphotoniques. Cependant le rapport entre absorption multiphotonique et structures haute fréquence n'est pas vraiment clair.

| Material | Band gap (eV) | Spatial period of LIPSS at given wavelength λ | | | | | |
|----------|------------------|--|------|--|------|--|------|
| | | $\lambda = 800 \text{ nm}$ (1.55 eV) | | $\lambda = 1300 \text{ nm}$ (0.96 eV) | | $\lambda = 2100 \text{ nm}$ (0.59 eV) | |
| | | HSFL | LSFL | HSFL | LSFL | HSFL | LSFL |
| Si | 1.11 | - | 650 | - | 1050 | - | 1600 |
| InAs | 0.35 | - | 700 | - | 1100 | - | 1800 |
| InP | 1.35 | - | 680 | 310 | 1150 | 430 | 1750 |
| GaP | 2.26 | 170 | 680 | 300 | 1050 | 410 | 1900 |
| GaAs | 1.43 | / | / | / | / | 470 | 1650 |
| Ge | 0.67 | / | / | / | / | - | 1800 |
| Sapphire | 8.7 | 260 | 730 | / | / | / | / |

Figure 2.8 Période des rides en fonction de la longueur d’onde pour différents matériaux. Symboles : (-) signifie que les structures n’ont pas été observées, (/) que l’expérience n’a pas été réalisée (Borowiec et Haugen [3]).

Remarques :

1. On peut remarquer la relation approximativement linéaire entre la période des structures haute et basse fréquence et la longueur d’onde incidente sur la figure 2.8. Ce qui est cohérent avec les observation de Huang (Huang *et al.* [33]).
2. L’auteur n’a pas observé de structure haute fréquence pour le silicium pour les longueurs d’onde 1300nm et 2100nm alors que l’énergie du photon est inférieure au bandgaps. Cependant, dans un article plus récent, celles-ci ont été reportées (Crawford et Haugen [27]).

2.2.2.4 Influence d’un milieu extérieur

L’influence du milieu extérieur sur l’apparition de structures haute fréquence dans le silicium a été étudié par Daminelli (Daminelli *et al.* [35]). En irradiant du silicium avec des impulsions laser de 130fs à 800nm dans l’eau, il observe des structures périodiques, orientées perpendiculairement à la polarisation de période d’environ 100nm. Des structures encore plus petites ont été rapportées par Le Harzic (Le Harzic *et al.* [2]) lors de l’ablation du silicium dans l’huile pour des impulsions de 170fs à 800nm.

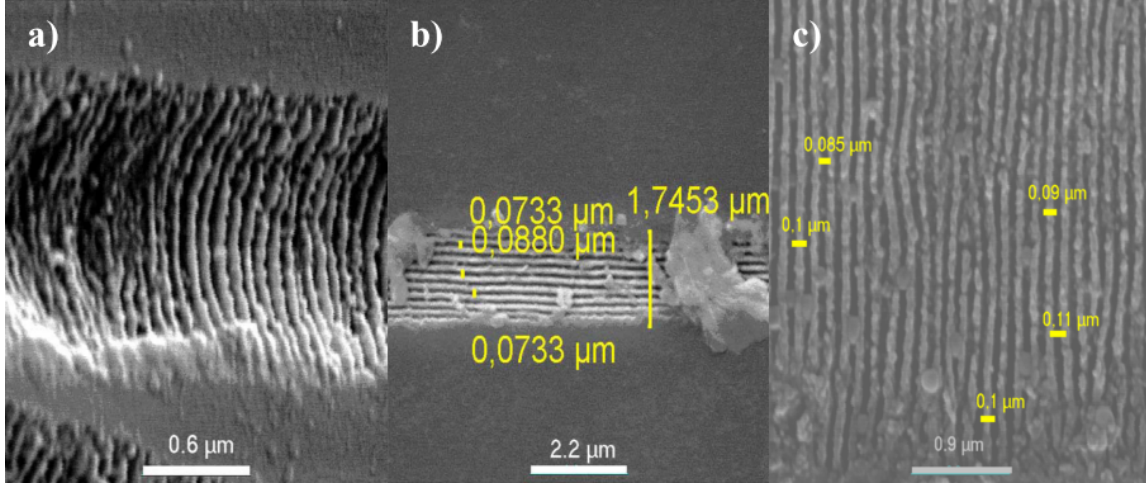


Figure 2.9 Ablation dans l'huile, pour des impulsions de 3.5nJ, 170fs à 800nm et 90MHz.(Le Harzic *et al.* [2])

Ces structures apparaissent à basse fluence pour un nombre d'impulsions successives important. Ces résultats montrent l'effet important que peut avoir le milieu environnant sur l'apparition de structures haute fréquence. En effet, aucune expérience d'ablation du silicium dans l'air ou le vide ne fait état de telles structures. Les structures observées par Daminelli, de période $\sim 100\text{nm}$, soit $\frac{\Lambda}{\lambda_{inc}} = 0.125$ ne peuvent pas être expliquées par le modèle classique d'interaction entre l'onde incidente et une onde de surface. De même pour les résultats de Le Harzic où la période des structures est de 70nm, soit $\frac{\Lambda}{\lambda_{inc}} = 0.0875$.

Pour ces deux auteurs, la présence d'eau au contact de la surface de silicium diminue l'énergie de surface et la tension de surface. Et donc, les forces nécessaires pour que la région de surface relaxe sont bien plus faibles. Les structures observées seraient donc le résultat de phénomènes d'auto-assemblage à la surface du silicium. Cependant, la raison pour laquelle ces phénomènes se produisent dans une direction perpendiculaire à la polarisation avec une période d'une centaine de nanomètres n'est pas très claire.

2.3 Modèle de Sipe

Nous allons dans cette partie vous présenter le modèle développé en 1983 par J.Sipe. Ce modèle montre que l'intensité du champ ne sera pas uniforme spatialement dans le cas de l'irradiation d'une surface possédant une rugosité aléatoire. Il nous permet de prévoir la forme spatiale de cette distribution de l'intensité du champ électrique. Cette distribution étant non-uniforme, l'énergie va être déposée dans le matériau (cédée aux électrons puis transmise aux

phonons du réseau) de manière non-uniforme. Cela va entraîner une ablation non-uniforme de l'échantillon, et mener finalement à l'apparition de structures périodiques.

2.3.1 Présentation du modèle :

Dans son article en 1983, J.Sipe propose un modèle basé sur la résolution des équations de Maxwell pour une onde incidente sur une surface possédant une rugosité de taille caractéristique petite devant la longueur d'onde.

Il commence par séparer le solide en deux parties : une couche mince contenant la rugosité et un bloc solide situé juste en dessous. Il part de l'hypothèse que la taille de cette couche est petite devant la longueur d'onde incidente. Cette hypothèse est relativement cohérente pour des matériaux polis très plats comme une gaufre de silicium alors que la longueur d'onde du laser est de 800nm.

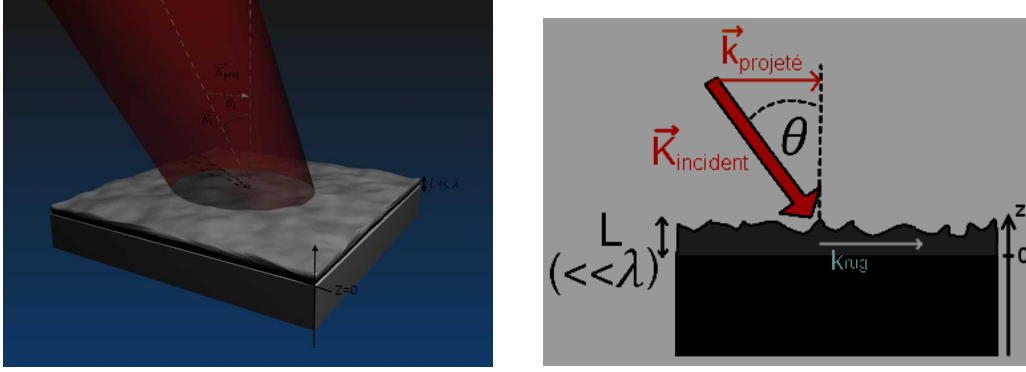


Figure 2.10 Faisceau arrivant avec un angle θ_i sur une surface possédant une rugosité $l \ll \lambda$.

Sa méthode consiste à résoudre les équations :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -4\pi \vec{\nabla} \cdot \vec{P} & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} - i\tilde{\omega} \vec{B} = 0 & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} + i\tilde{\omega} \vec{E} = -4\pi i\tilde{\omega} \vec{P} \end{cases}$$

avec $\tilde{\omega} = \frac{\omega}{c}$.

Dans le cas d'ondes stationnaires :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \text{Re}(\vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}) \text{ et } \vec{B}(\vec{r}, t) = \text{Re}(\vec{B}(\vec{r})e^{-i\omega t})$$

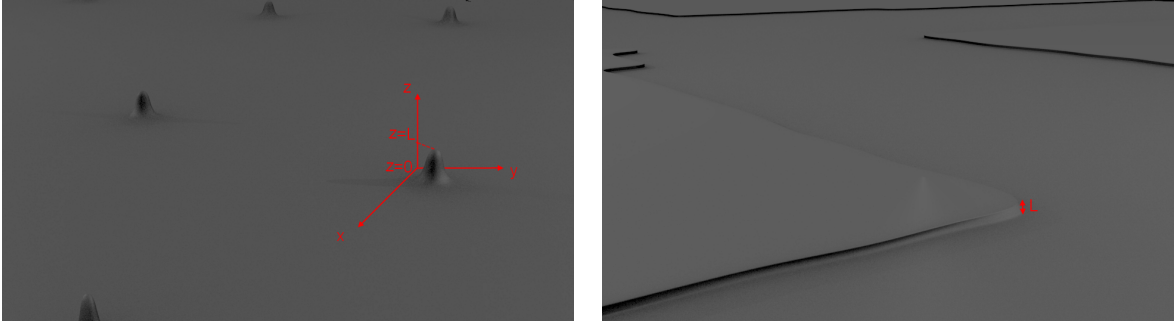
Il modélise la rugosité de surface par une fonction $b(\vec{r})$, définie sur la région contenant la rugosité, qui vaudra 1 aux endroits où il y a du silicium et 0 aux endroits où il y a du vide. Il simplifie ensuite le problème en faisant l'hypothèse que l'on peut approximer $b(\vec{r}) = b(x, y, z)$

par une fonction 2D, $b(\vec{\rho}) = b(x, y)$. Lorsque $b(x, y) = 0$, alors pour tous les z compris entre 0 et L , $b(x, y, z) = 0$.

Dans son calcul, seule l'auto-corrélation de cette fonction b est utile : $\langle b(\vec{\rho}) \cdot b(\vec{\rho}') \rangle$. Si F est le facteur de remplissage : $F = \langle b(\vec{\rho}) \rangle$, alors pour $\rho \rightarrow \rho'$, $\langle b(\vec{\rho}) \cdot b(\vec{\rho}') \rangle \rightarrow F$. Et comme on considère que la rugosité est aléatoire, on a : pour $\|\rho - \rho'\| \rightarrow \infty$, $\langle b(\vec{\rho}) \cdot b(\vec{\rho}') \rangle \rightarrow F^2$. En se basant sur ces deux limites, il approxime $\langle b(\vec{\rho}) \cdot b(\vec{\rho}') \rangle$ par une fonction :

$$F^2 + (F - F^2) \cdot C(|\rho - \rho'|) \text{ avec } C(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour } x < l_t \\ 0 & \text{pour } x > l_t \end{cases}$$

Où l_t est une longueur de corrélation transverse, et $S = \frac{l_t}{L}$, le facteur de forme.



(a) Exemple de surface avec F petit et S petit. (b) Exemple de surface avec F moyen et S grand.

Figure 2.11 Type de surfaces utilisés pour les calculs dans le modèle de Sipe

A la fin du calcul, il obtient l'intensité du champ en $z=0$, celle-ci possède une partie dépendante de \vec{k} , entraînant une modulation spatiale du champ électrique et donc de l'intensité sur la surface de l'échantillon. Ce terme vaut : $I_{var}(\vec{k}) = b(\vec{k}) \cdot \eta(\vec{k})$. Avec $b(\vec{k})$ la transformée de Fourier de la fonction $b(\vec{\rho})$.

On voit ainsi que si un réseau est déjà présent, il sera représenté par un pic dans $b(\vec{k})$, donc une irradiation sur un réseau aura tendance à le renforcer. C'est ce qui provoque le processus de "feedback interpulse" qui est observé dans l'apparition des structures périodiques induites par laser.

Cependant, dans ce calcul, on se place dans le cadre de la première impulsion. On considère donc que la rugosité de la surface est aléatoire. La fonction $b(\vec{k})$ peut dans ce cas être représentée par une fonction variant lentement, car si elle possédait un pic, cela signifierait que la surface possède déjà une rugosité périodique.

La fonction $\eta(\vec{k})$, correspond quand à elle à l'efficacité de déposition d'énergie juste sous

la surface dans l'espace de Fourier : Un pic dans cette fonction $\eta(\vec{k})$ indiquera une structure périodique de l'intensité lumineuse. Cette distribution non homogène du champs entrainera l'apparition de rides lors de la phase d'ablation.

$$\eta(\vec{k}) = 2\pi \left| \nu(\vec{k}_+) + \nu^*(\vec{k}_-) \right|$$

avec

$$\nu(\vec{k}_\pm) = \left[h_{ss}(k_\pm)(\hat{k}_\pm \cdot \hat{x})^2 + h_{kk}(k_\pm)(\hat{k}_\pm \cdot \hat{y})^2 \right] \times \gamma_t \left| t_s(\vec{k}_i) \right|^2$$

pour une polarisation S

et

$$\begin{aligned} \nu(\vec{k}_\pm) = & \left[h_{ss}(k_\pm)(\hat{k}_\pm \cdot \hat{y})^2 + h_{kk}(k_\pm)(\hat{k}_\pm \cdot \hat{x})^2 \right] \times \gamma_t \left| t_x(\vec{k}_i) \right|^2 + h_{kz}(k_\pm)(\hat{k}_\pm \cdot \hat{x}) \gamma_z \varepsilon t_x^*(\vec{k}_i) t_z(\vec{k}_i) \\ & + h_{zk}(k_\pm)(\hat{k}_\pm \cdot \hat{x}) \gamma_t \varepsilon t_z^*(\vec{k}_i) t_x(\vec{k}_i) + h_{zz}(k_\pm) \gamma_z \varepsilon \left| t_z(\vec{k}_i) \right|^2 \end{aligned}$$

pour une polarisation P.

$$\text{avec } \hat{k}_\pm \cdot \hat{y} = \frac{(\sin(\theta \pm k_y))}{k_\pm} \text{ et } \hat{k}_\pm \cdot \hat{x} = \frac{k_x}{k_\pm}$$

$$\text{ou } k_\pm = \sqrt{k_x^2 + (k_y \pm \sin(\theta))^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h_{ss}(k_\pm) = \frac{2i}{\sqrt{1-k_\pm^2} + \sqrt{\varepsilon-k_\pm^2}} \\ h_{kk}(k_\pm) = \frac{2i\sqrt{(1-k_\pm^2)(\varepsilon-k_\pm^2)}}{\varepsilon\sqrt{1-k_\pm^2} + \sqrt{\varepsilon-k_\pm^2}} \\ h_{kz}(k_\pm) = \frac{2ik_\pm\sqrt{(\varepsilon-k_\pm^2)}}{\varepsilon\sqrt{1-k_\pm^2} + \sqrt{\varepsilon-k_\pm^2}} \\ h_{zk}(k_\pm) = \frac{2ik_\pm\sqrt{(1-k_\pm^2)}}{\varepsilon\sqrt{1-k_\pm^2} + \sqrt{\varepsilon-k_\pm^2}} \\ h_{zz}(k_\pm) = \frac{2ik_\pm^2}{\varepsilon\sqrt{1-k_\pm^2} + \sqrt{\varepsilon-k_\pm^2}} \end{array} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} t_s(\vec{k}_i) = \frac{2i\cos(\theta)}{|\cos(\theta)| + \sqrt{e-\sin^2(\theta)}} \\ t_x(\vec{k}_i) = \frac{2\sqrt{e-\sin^2(\theta)}}{\varepsilon|\cos(\theta)| + \sqrt{e-\sin^2(\theta)}} \\ t_z(\vec{k}_i) = \frac{2\sin(\theta)}{\varepsilon|\cos(\theta)| + \sqrt{e-\sin^2(\theta)}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_z = \frac{\varepsilon-1}{4\pi} \frac{1}{\varepsilon-(1-F)(\varepsilon-1)[h(s)+Rh_I(s)]} \\ \gamma_t = \frac{\varepsilon-1}{4\pi} \frac{1}{1+\frac{1}{2}(1-F)(\varepsilon-1)[h(s)-Rh_I(s)]} \end{array} \right. \text{ avec } \begin{array}{l} h(s) = \sqrt{s^2+1} - s \\ h_i(s) = \frac{1}{2} [\sqrt{s^2+4} + s] - \sqrt{s^2+1} \end{array}$$

Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle dépendent de :

- La polarisation du faisceau incident P ou S.
- L'angle d'incidence du faisceau θ .
- La constante diélectrique du matériau considéré.
- Du facteur de remplissage F.
- Du facteur de forme S.

Le résultat de ce calcul montre l'apparition de pics pour la fonction $\eta(\vec{k})$, bien que l'on ait choisi une rugosité aléatoire pour la surface initiale. Ce modèle permet donc de comprendre la genèse des rides. Les prédictions de ce modèle ont fourni des pics pour la fonction η en très bon accord avec les périodes des rides pour des impulsions laser nanoseconde. C'est pourquoi ce modèle a été largement accepté.

Cependant, les observations faites avec des impulsions plus courtes se sont quelque peu éloignées des prédictions du modèle. La période observée des structures périodique basse fréquence a diminué, vers 80% de la longueur d'onde du laser à incidence normale. De plus, certaines autres structures sont apparues, notamment des structures périodiques haute fréquence qui ne collent pas aux prédictions. Celles-ci ont des périodes inférieures à 25% de la longueur d'onde, et des orientations variant en fonction du matériau, parallèles ou perpendiculaires à la polarisation.

2.3.2 Application au silicium

Comme ce mémoire porte sur le silicium, nous avons utilisé ce modèle pour montrer les résultats typiques attendus.

Les paramètres utilisés pour le silicium sont :

- L'angle d'incidence du faisceau $\theta=0$.
- Polarisation du faisceau incident P ou S (même résultat car $\theta = 0$).
- $\epsilon = (3.684 + 0.0085i)^2$ (constante diélectrique du silicium à $\lambda = 800nm$).
- Facteur de remplissage F = 0.1.
- Facteur de forme S = 0.4.

Les facteurs caractérisant la rugosité de la surface (F et S) ont été choisis semblables à ceux de l'article de Sipe (Sipe *et al.* [36]).

Cependant, un changement de ces facteurs ne modifie que très peu la position des pics dans la figure obtenue, il va cependant en augmenter l'intensité comme on peut le voir sur la figure 2.13 où F=0.1 et S=10. Ces paramètres se rapproche plus de l'image d'une rugosité très faible et très plate avec de grands plans atomiques et donc $l_t > L$ (noter que l'intensité dans ce cas est 4 fois supérieure à celle où S=0.4).

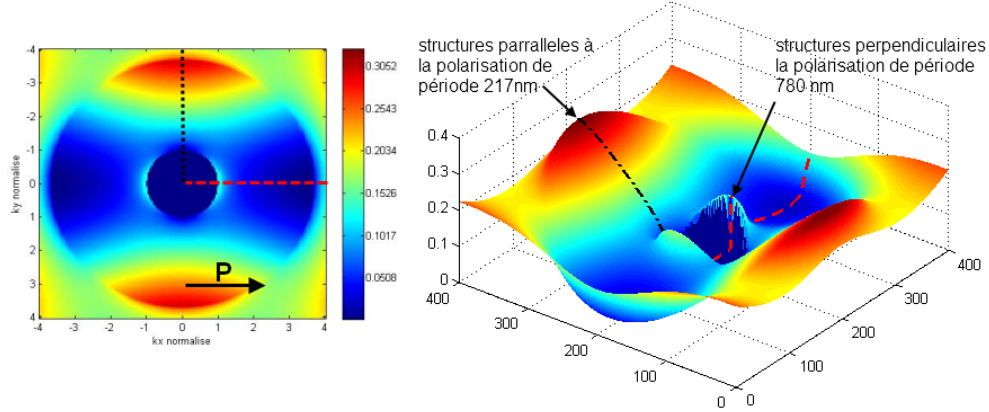


Figure 2.12 Efficacité de dépôt de l'énergie $\eta(\vec{k})$ dans l'espace de Fourier selon le modèle de Sipe pour le silicium, $F=0.1$ $S=0.4$

Seule la position des pics est vraiment importante, car c'est elle qui donne le type de structure produite et leur période. Une modification des paramètres décrivant la surface n'a donc pas d'effet sur les prévisions obtenues à l'aide de ce modèle.

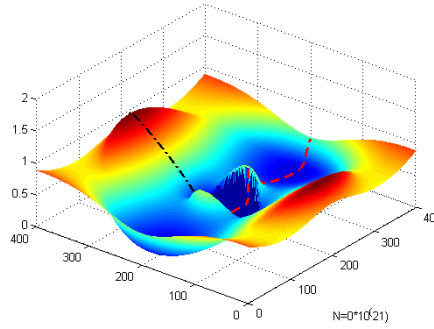


Figure 2.13 Efficacité de dépôt de l'énergie $\eta(\vec{k})$ dans l'espace de Fourier selon le modèle de Sipe pour le silicium avec $F=0.1$ et $S=10$.

On peut observer 2 pics, un situé vers $k=1$ qui donnera des structures périodiques de période proche de la longueur d'onde, perpendiculaires à la polarisation. Un autre situé vers $k=3.7$ qui donnerait des structures de période $\frac{\lambda}{3.7} = 220nm$ parallèles à la polarisation. Ces dernières ne sont pas observées.

Cependant, même si le pic d'efficacité est plus grand dans le second cas, le premier étant plus fin va être privilégié, car un pic très large donnera une structure présentant peu de contraste (somme de cosinus). C'est ce qui est observé lorsqu'on effectue la transformée de

Fourier inverse de la première image de la figure 2.12. De même, la partie qui correspond aux \vec{k} très grands dont l'efficacité augmente, ne représentera pas de structure périodique.

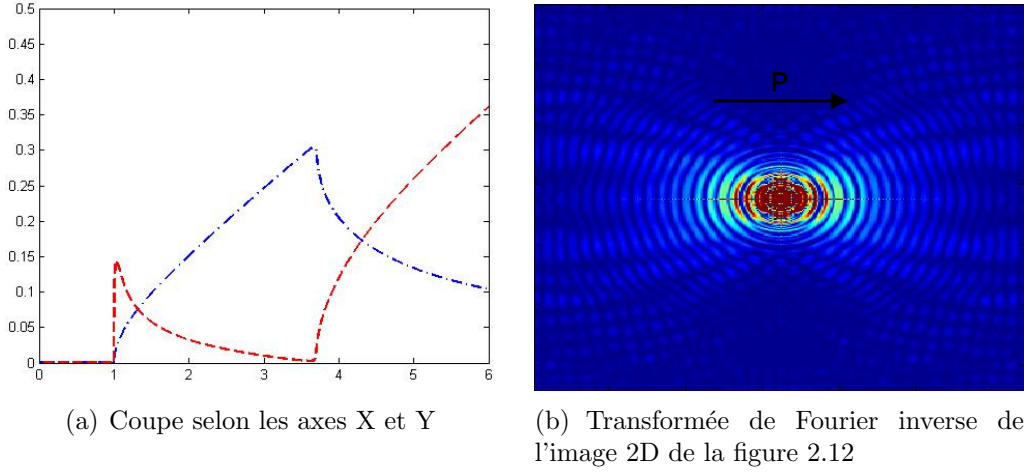


Figure 2.14 Coupes de la fonction d'efficacité pour le Silicium à 800 nm pour $S=0.4$ et sa transformée de Fourier inverse.

2.3.3 Phénomène de feedback

Le modèle développé ci-dessus suppose une rugosité aléatoire. Il ne sera donc valable que pour la première impulsion. Si l'intensité est suffisante, cette première impulsion créera un réseau de rides visibles dans le matériau causé par une ablation. À intensité plus faible, une modification périodique de la structure cristalline, et donc de la constante diélectrique peut aussi apparaître.

L'interaction avec les impulsions suivantes ne peut pas être traitée dans le cadre de ce modèle. Certes la forme de la partie inhomogène du champs : $I_{var}(\vec{k}) = b(\vec{k}) \cdot \eta(\vec{k})$ comprenant le terme lié à la géométrie de la surface $b(x,y)$, entraîne un phénomène de feedback. Cependant le calcul pour obtenir $\eta(\vec{k})$ n'est plus valable dans le cas d'une surface possédant déjà une périodicité. Expérimentalement, le phénomène de feedback est bien observé, et les rides deviennent de plus en plus évidentes avec les impulsions successives.

CHAPITRE 3

Montage experimental et procédures

La conception, ainsi que la réalisation du montage nécessaire pour faire les expériences ont occupés une partie non négligeable de cette maitrise. La première section de ce chapitre traitera du montage optique, tandis que la seconde consistera en un survol des différentes méthodes utilisées dans la préparation des échantillons. La dernière section traitera des conventions utilisées pour le calcul de la fluence et pour la mesure des périodes des structures.

3.1 Montage optique

Le montage optique a été conçu pour permettre de varier de manière indépendante et précise les différents paramètres de l'ablation, à savoir : la fluence, le nombre d'impulsions, la taille du spot laser, la forme temporelle de l'impulsion ainsi que la polarisation.

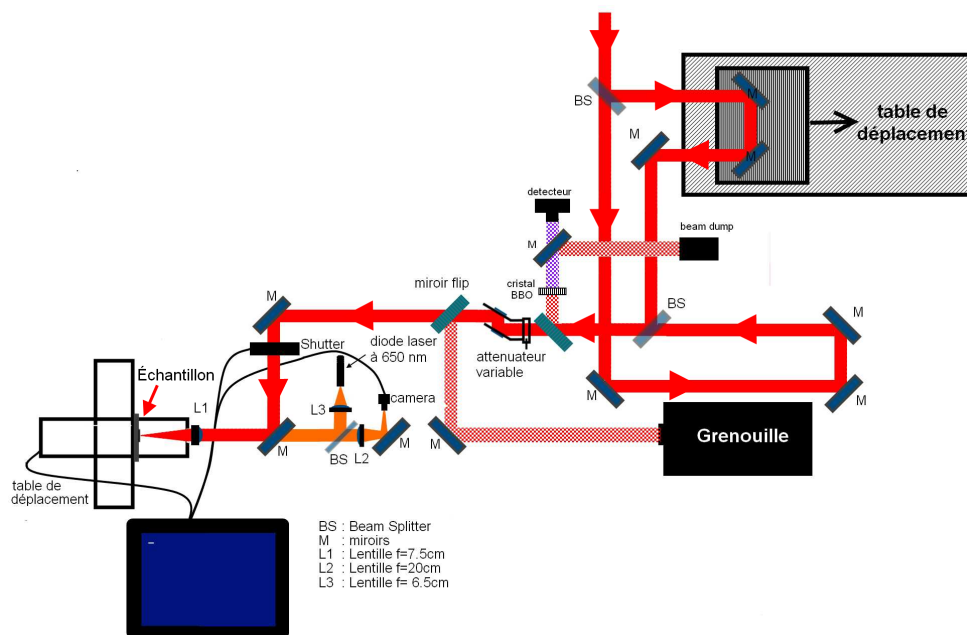


Figure 3.1 Montage optique.

Les deux premières lames séparatrices et la table de déplacement permettent de faire des expériences en double pulse, avec des impulsions séparées temporellement. La table permet de donner jusqu'à trois nanosecondes de délai entre les impulsions, avec une précision de

6.67 fs. (La précision de déplacement étant de un μm , cela donne une précision temporelle de $2.10^{-6}/3.10^8$) Après avoir été recombinaés par la seconde lame séparatrice, le faisceau est dirigé vers l'atténuateur variable. Avant celui-ci, un miroir flip permet d'envoyer le faisceau dans le détecteur permettant la mesure d'auto-corrélation. L'atténuateur est composé d'une lame demi-onde suivie par deux lames de verre à angle de Brewster. À la sortie de l'atténuateur, la lumière possède donc une polarisation verticale. La lumière passe ensuite par l'obturateur électro-mécanique pour être ensuite focalisée par la lentille. L'échantillon est déplacé à l'aide de moteur permettant des mouvements dans les trois directions, un système d'imagerie permet l'observation en temps réel de l'ablation. Le tout est contrôlé par un programme écrit en utilisant le logiciel Matlab®.

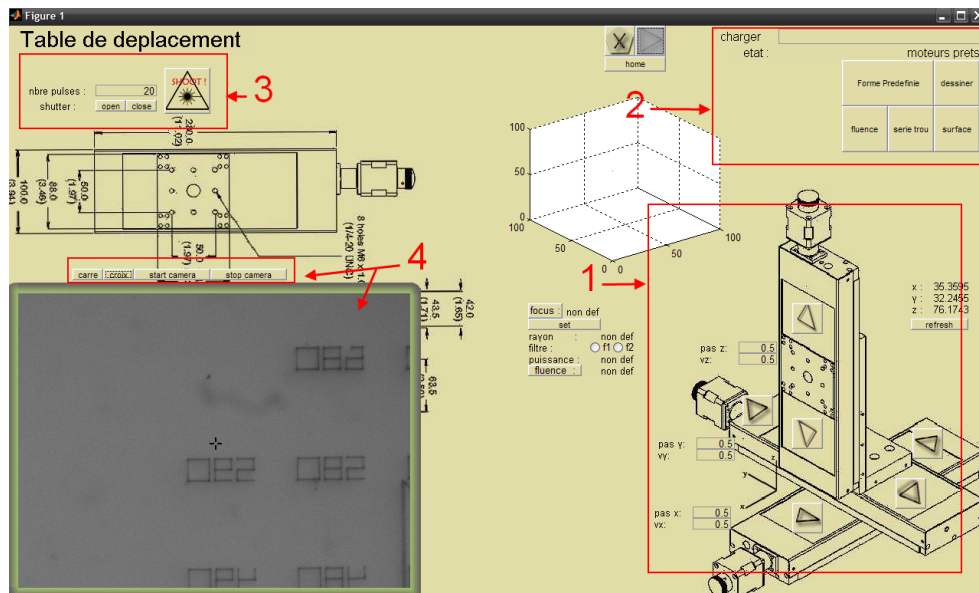


Figure 3.2 Programme de contrôle du montage. 1-contrôle manuel des moteurs, 2-programmes automatiques de contrôle des moteurs et de l'obturateur, 3-contrôle de l'obturateur, 4-contrôle de la camera.

L'utilisation de ce programme permet de tracer de manière automatique les formes requises telles que celles montrées dans la figure 3.3.

Le laser utilisé est un laser femtoseconde commercial, de la société Spectra-Physics®. Il permet d'obtenir des impulsions de 6 mJ sur 40 fs de largeur à mi-hauteur temporellement. Ces impulsions sont polarisées linéairement, de polarisation horizontale. Son spectre est centré à 794 nm et possède une largeur à mi hauteur d'environ 24 nm. Un moteur situé au niveau du compresseur à la fin de la chaîne d'amplification permet d'étirer l'impulsion temporellement en rajoutant une dérive de fréquence (chirp). Le laser fonctionne à un taux de répétition

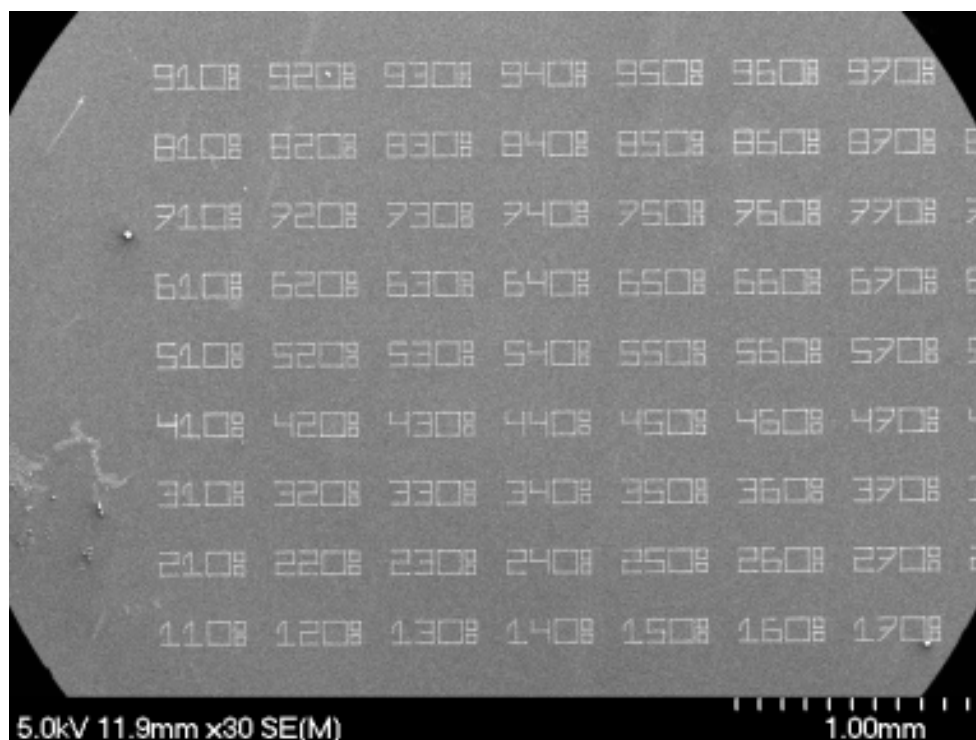


Figure 3.3 Exemple d'utilisation du programme d'ablation : grille de cibles.

normal de 1 KHz, mais celui-ci peut être descendu jusqu'à 4 Hz. Il peut aussi être utilisé en mode d'impulsion unique.

3.1.1 Mesure de la durée de l'impulsion

Mesurer la forme temporelle d'une impulsion ultra-courte est un véritable défi physique, car il n'existe pas de système électronique capable de réagir à une telle vitesse, les meilleures photodiodes ont des résolutions de quelques picosecondes.

Pour obtenir des informations sur la durée de l'impulsion, une mesure d'auto-corrélation est effectuée. Celle-ci consiste à séparer l'impulsion à l'aide d'une lame séparatrice, à donner un délai variable à l'une des deux impulsions obtenues, puis à recombiner les deux à l'aide d'un phénomène non-linéaire, par exemple un cristal doubleur. On mesure ensuite l'intensité du signal doublé, cette intensité étant proportionnelle au champ au carré, elle sera plus importante lorsque les deux impulsions seront superposées.

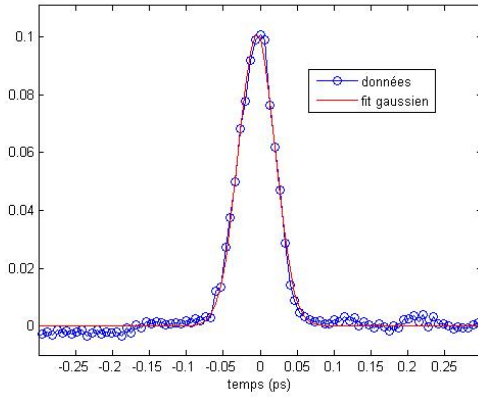
En raison de la lenteur de la photodiode, on obtient en fait l'intégrale de cette quantité, sur un 'temps infini' donné par :

$$I(\tau) = \int (E(t) + E(t + \tau))^2 \partial t$$

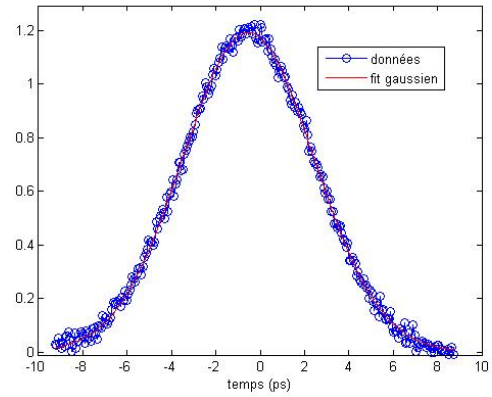
En traçant cette intensité en fonction du délai fourni au second pulse, la trace d'auto-corrélation A (A est la partie non constante de I) est obtenue.

$$A(\tau) = \int E(t)E(t + \tau) \partial t$$

Celle-ci peut donner des renseignements sur la durée de l'impulsion. Pour une impulsion gaussienne temporellement de largeur à mi-hauteur Δt , sa trace d'auto-corrélation est gaussienne, de largeur à mi-hauteur $\sqrt{2}\Delta t$.



(a) Impulsion compressée



(b) Impulsion étirée

Figure 3.4 Traces d'auto-corrélation obtenues avec notre système.

L'impulsion peut être étirée ou compressée temporellement en déplaçant le réseau situé dans le compresseur, à la fin de la chaîne d'amplification du laser femtoseconde. Cela permet de faire varier la durée de l'impulsion d'environ 40fs à 5ps, tel que montrée sur la Figure 3.4.

Cependant, une mesure d'auto-corrélation ne donne qu'une information très partielle, utile uniquement si la forme de l'impulsion considérée est connue (Gaussienne par exemple), comme on peut le voir à la figure 3.5. Dans le cas contraire, cette mesure peut être très trompeuse, et ne pas du tout refléter la réalité temporelle du signal. Pour mesurer sans ambiguïté la forme temporelle de l'impulsion, nous avons utilisé un système de mesure GRENOUILLE, reposant sur la technique FROG (Frequency Resolved Optical Gating, voir annexe 1). Cependant, celle-ci ne permet pas de mesurer des impulsions d'une durée supérieure à 200 fs.

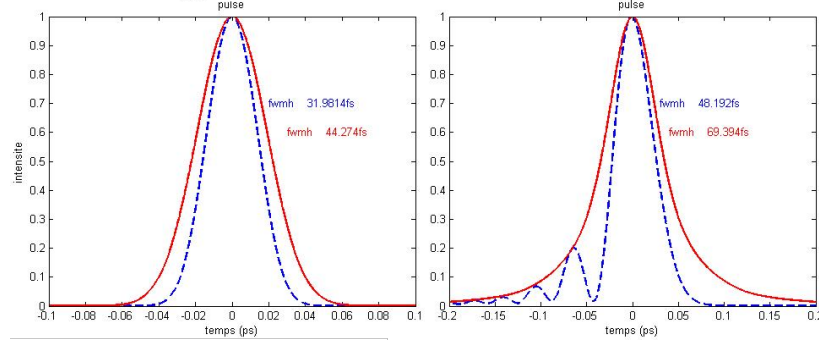
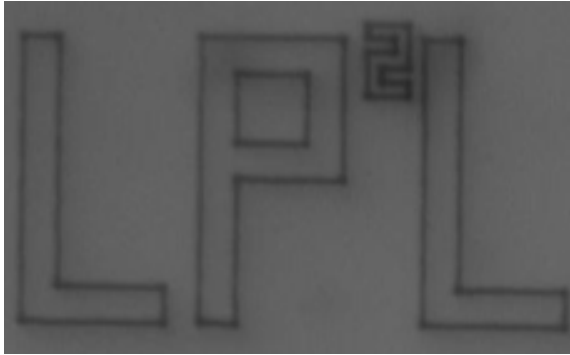


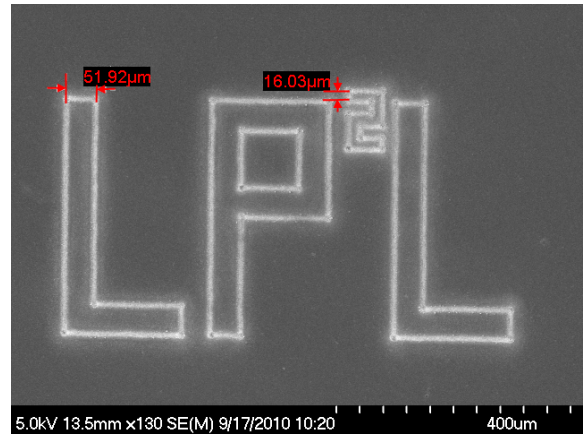
Figure 3.5 Exemples d'impulsions gaussienne et non gaussienne et leurs auto-corrélations.

3.1.2 Partie imagerie

La partie imagerie est composée d'une source de lumière, une diode Thorlabs® émettant à 660 nm. Celle-ci a été choisie pour sa puissance (850 mW) et sa durée de vie (100000 h), et aussi parce que quelques tests avec une diode à 550 nm ont montré que l'optique servant à focaliser le faisceau (L1) renvoyait un reflet non négligeable à cette longueur d'onde. Un système comprenant un diffuseur, deux lentilles et un diaphragme permet de collimater celle-ci.



(a) Image obtenue in situ lors de l'ablation par le système d'imagerie



(b) Même image prise au microscope électronique

Figure 3.6 Résolution du système d'imagerie.

La camera utilisée est une camera CCD monochrome IMI-17FT, offrant une résolution de 1388 par 1036 pour une taille de pixel de $4.65 \mu\text{m}$. Le système ainsi monté permet d'avoir une très bonne résolution spatiale, le grossissement choisi est de $\frac{20}{75} \rightarrow 2.67$. Ainsi, un objet

de $10\ \mu\text{m}$ sur l'échantillon aura une taille de $27\ \mu\text{m}$ sur le capteur de la caméra.

La résolution théorique du système est limitée par :

- La taille des pixels, qui limite la résolution à $\frac{4.65}{2.67} \rightarrow 1.72\ \mu\text{m}$.
- La limite de diffraction $\frac{\lambda}{2NA}$ avec $NA = \frac{0.7}{7.5}$ donne une limite de $3.57\ \mu\text{m}$ en dessous de laquelle on ne peut séparer 2 points (Le faisceau collimaté a un rayon de $0.7\ \text{cm}$).

La résolution réelle du système semble très proche de la résolution théorique qui est de l'ordre de $4\ \mu\text{m}$ comme on peut le voir en figure 3.6. L'image formée par le système d'imagerie est très nette, et est semblable à celle obtenue par MEB (microscopie électronique à balayage). Cependant, comme les nanostructures produites ont une dimension inférieure à la longueur d'onde des lumières visibles, elles seront donc observées en utilisant le MEB ou bien l'AFM (Atomic force microscopy).

3.1.3 Atténuation

Pour pouvoir varier l'énergie de l'impulsion de manière continue et précise, des atténuateurs variables fabriqués par la compagnie Altechna® sont utilisés. Ils sont composés d'une lame demi-onde suivie de deux lames de verres à angle de Brewster, qui ne réfléchissent donc pas la polarisation P. Cela permet de varier la puissance réfléchie en faisant tourner la polarisation du faisceau avant celles-ci ; en sortie d'atténuateur, la polarisation sera verticale.

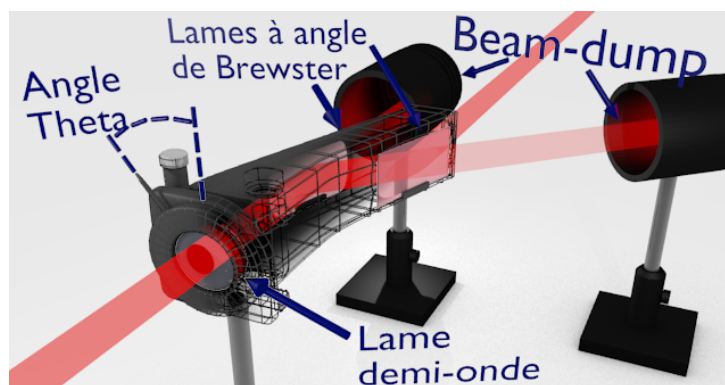
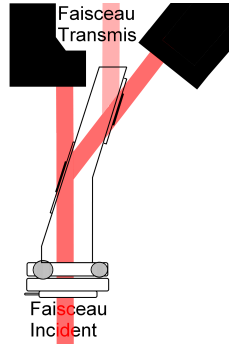


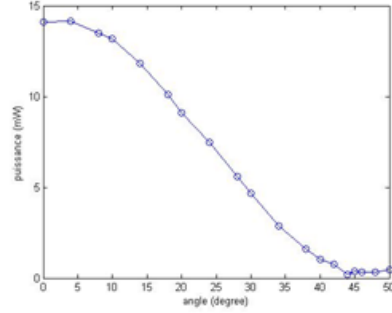
Figure 3.7 Principe de l'atténuateur utilisé.

Ces lames possèdent une couche réfléchissante pour le $800\ \text{nm}$ sur leur face intérieure, et une couche antireflet pour le $800\ \text{nm}$ sur leur face extérieure. De plus les deux faces ne sont pas parallèles, de façon à écarter un éventuel reflet multiple de l'axe optique. Ces atténuateurs permettent de varier la puissance de manière continue sur une plage assez large. La puissance du faisceau avant l'atténuateur était de $15,8\ \text{mW}$, la puissance maximale transmise par l'atté-

nuateur est de 14,15mW, soit 89,5%. La puissance minimale transmise est de 0,325mW, soit une atténuation de $\frac{0.325}{14.15}$ ou 97.7%.



(a) Schéma vue de haut de l'atténuateur.



(b) Courbe de l'atténuation en fonction de l'angle de la lame demi-onde.

Figure 3.8 efficacité de l'atténuateur utilisé.

3.1.4 Forme spatiale du faisceau

La mesure du profil spatial du faisceau est critique pour obtenir des résultats précis, en terme de fluence par exemple. Il est important de vérifier que celui-ci est bien gaussien, et bien déterminer avec précision son rayon.

La théorie des faisceaux gaussiens donne un diamètre minimum pour une intensité à $\frac{1}{e^2}$ de : $D = 2w_0 = \frac{2\lambda}{\pi NA}$ avec $NA = \frac{0.5}{7.5}$, soit 7.64 microns. soit un rayon R de 3.82 microns. Plusieurs approches ont été utilisées pour déterminer le profil spatial.

3.1.4.1 Mesure à la caméra

Dans un premier temps, la forme spatiale du faisceau peut être observée à la caméra, pour optimiser le montage afin d'obtenir le meilleur profil possible. La caméra a permis d'obtenir le diamètre à mi-hauteur du faisceau pour des positions éloignées du focus.

Cependant, la taille des pixels de la camera étant de 4 μm , celle-ci ne permet pas d'avoir une image précise du faisceau au focus, dont le diamètre avoisine les 15 μm . Mais, selon la théorie des faisceaux gaussiens, le rayon doit suivre une loi en : $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right)^2}$. Si l'on suppose que le faisceau suit cette loi, en extrapolant la courbe à partir des rayons mesurés loin du focus, on doit pouvoir retrouver le rayon du spot au focus (w_0 est le rayon à $\frac{1}{e^2}$ de l'intensité au focus). Le rayon ainsi obtenu vaut 5.5 μm , mais comme le faisceau n'est

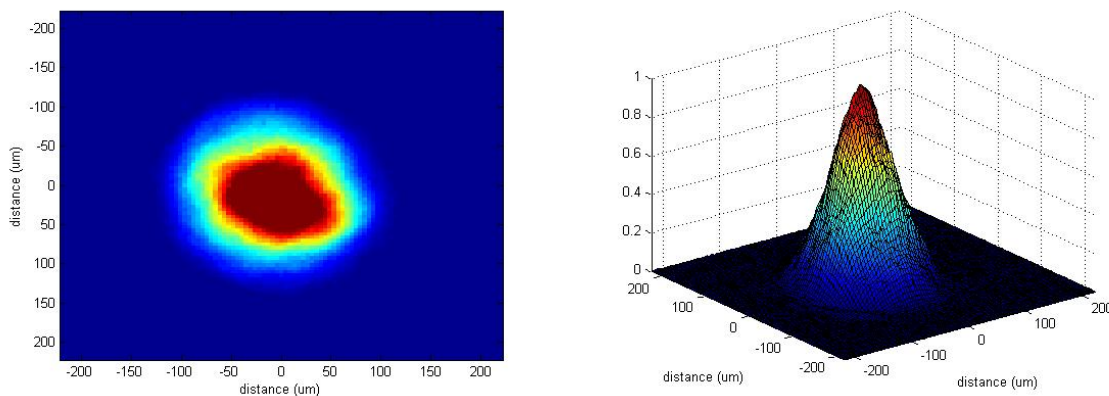


Figure 3.9 Faisceau hors focus (rayon à $\frac{1}{e^2}$ en intensité : $200 \mu\text{m}$)

pas parfaitement gaussien, cette valeur n'est qu'une estimation de la valeur réelle. D'autres méthodes, pour déterminer ce rayon avec plus de précision ont été utilisées.

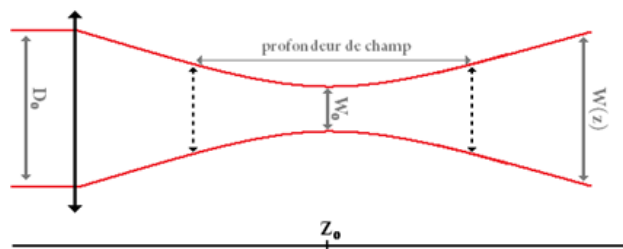
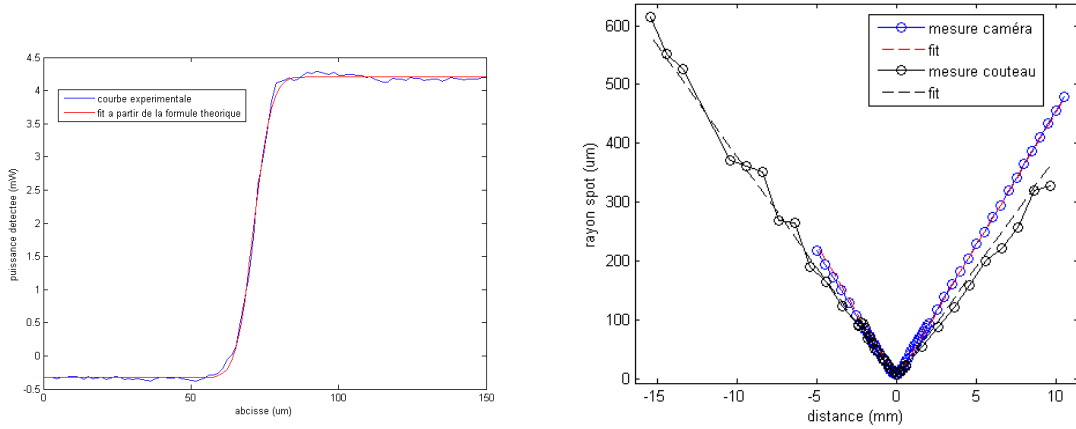


Figure 3.10 Propagation d'un faisceau gaussien.

3.1.4.2 Mesure au couteau

Le diamètre expérimental du faisceau peut être mesuré à l'aide de la méthode du couteau. Une lame de rasoir est placée à la distance z de la lentille, et se déplace progressivement coupant le faisceau. On utilise un photo-détecteur situé à l'arrière de la lame pour mesurer la puissance transmise.

En faisant l'hypothèse que le faisceau est de forme spatiale gaussienne, cette puissance devrait suivre une loi en :



(a) Exemple de mesure au couteau.

(b) Extrapolation des rayons à partir des mesures par caméra et des mesures au couteau.

Figure 3.11 Mesures au couteau et comparaison avec les mesures obtenues avec la caméra.

$$P(x) = a + b \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x-c}{d}} e^{-t^2} dt$$

Où la valeur de d peut ensuite être reliée au rayon à $\frac{1}{e^2}$ du faisceau : $R = \sqrt{2}d$.

Les mesures au couteau selon les deux axes donnent des rayons minimums de l'ordre de 8 microns, soit environ deux fois la valeur théorique. Le fait que le faisceau ne soit pas parfaitement gaussien en est sûrement la cause. Cependant, les mesures au couteau n'ont pas donné une précision suffisante, les résultats obtenus n'étaient reproductibles qu'à un ou deux microns près. La précision de déplacement des moteurs en est sûrement la cause.

3.1.4.3 Mesure avec le spot d'ablation

La dernière méthode utilisée pour mesurer la taille du spot consiste à réaliser une série d'ablations successives à différentes fluences, et à mesurer la surface affectée en fonction de l'énergie de l'impulsion. Cette mesure permet de retrouver la taille du spot ainsi que la fluence seuil d'ablation E_{seuil} . (Liu [37])

Soit D le diamètre de la zone ablatée, et E_{pulse} l'énergie de l'impulsion, la relation reliant D à E_{pulse} est :

$$E_{pulse} e^{\frac{-D^2}{2w_0^2}} = E_{seuil}$$

Un diagramme semi-logarithmique de D^2 en fonction de E_{pulse} devrait donc donner une

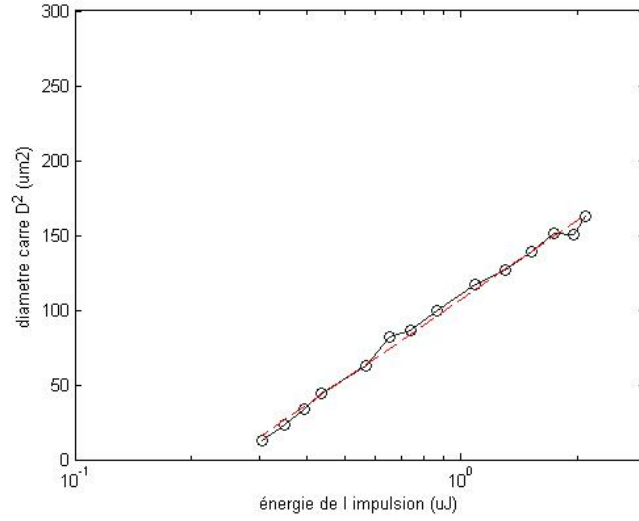


Figure 3.12 Diamètre carré du spot en fonction de l'énergie de l'impulsion incidente (50fs).

droite de pente $2w_0^2$, car on a :

$$D^2 = 2w_0^2 \ln(E_{pulse}) - 2w_0^2 \ln(E_{seuil})$$

L'analyse des résultats à 50 fs montrés à la figure 3.12 donne un rayon de $6.18 \pm 0.15 \mu m$, et le seuil d'ablation vaut $F_{seuil} = 0.401 \pm 0.013 J.cm^{-2}$. Cette valeur obtenue pour la fluence seuil est très près de celles reportées dans la littérature. (Besner *et al.* [38])

On voit que les différentes techniques utilisées, même si elles donnent des résultats proches, ne possèdent pas une précision absolue. Pour la suite des expériences, nous avons considéré un rayon de $6.5 \mu m$ lors des calculs de fluence.

3.2 Préparation des échantillons

Pour les expériences d'ablation, des gaufres de silicium d'orientation (100) de 4 pouces, dopées n et d'épaisseur $300 \mu m$ ont été utilisées. Dans un premier temps, les gaufres sont découpées en carré d'environ $1cm \times 1cm$, en utilisant un stylo à pointe en diamant pour rayer la surface selon la direction 100. Puis en appliquant une légère pression, on fend la gaufre dans la direction désirée. Cette procédure permet d'obtenir des échantillons bien taillés.

Ces échantillons sont ensuite nettoyés, pour cela ils sont lavés en quatre étapes. Chaque étape consiste en cinq minutes dans un bain ultrasons, il sont successivement passés à l'op-ticlear, à l'acétone, puis à l'isopropanol et enfin à l'eau déionisée.

Dans certains cas, les échantillons sont ensuite trempés dans un bain de HF à 2% (dilué dans de l'eau déionisée) pendant 3 minutes. Cela permet d'enlever l'oxyde natif présent sur le silicium.

3.3 Procédure d'irradiation laser

Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une lentille plano-convexe en BK7 de focale 7.5 cm, traitée antireflet pour le 800 nm. Il passe avant cela par l'obturateur électro-mécanique, qui permet de sélectionner le nombre d'impulsion désiré, et par l'atténuateur variable de la compagnie Altechna® décrit plus haut. L'utilisation de l'atténuateur variable et d'une série de filtre permet de varier l'énergie de l'impulsion de manière continue de 45 nanoJoules à 500 microJoules. Ce qui nous donne des fluences pics variant de 70 mJ.cm^{-2} à 820 J.cm^{-2} au point focal. Cette plage de fluence importante permet de réaliser des expériences sur de larges surfaces, hors focus. La plage de fluence étudiée varie de 0.2 J.cm^{-2} à 1 J.cm^{-2} et de telles énergies permettent une fluence pic de 0.35 J.cm^{-2} , proche du seuil d'ablation du silicium, pour un spot de $300 \mu\text{m}$ de rayon. La puissance laser est mesurée avant la lentille, par un puissance mètre de la marque Gentec® (GENTEC XLP12). Le nombre d'impulsions varie de 1 à 20000 et la fréquence du laser sera variée de 4 Hz à 1 KHz, avec quelques expériences réalisées en single-shot.

3.3.1 Balayage de surface

Comme vu au chapitre 2, il est possible d'utiliser l'interaction entre une impulsion ultra-brève et une surface pour créer des nanostructures périodiques. Nous nous sommes intéressés à la création de nanostructures sur grande surface, de l'ordre de plusieurs mm^2 . Pour cela il est nécessaire de balayer la surface avec le spot, et d'essayer d'obtenir des structures se développant de manière cohérente le long de la course du laser.

La création de larges surfaces de ces nanostructures est cependant limitée par les conditions très spécifiques à remplir en terme de fluence et de nombre de pulses accumulés. Dans ce cas, le laser possède une fréquence de 1 KHz, le nombre d'impulsions peut donc être contrôlé par la vitesse de translation des moteurs. La distance inter pulse est donnée par $\Delta x = \frac{V_x}{10^3}$ (Par exemple, pour une vitesse de 2mm/s , $\Delta_x = 2 \mu\text{m}$).

Soit w le diamètre du spot laser ($13 \mu\text{m}$ au focus), on prenait au début une distance inter-ligne de $\frac{w}{2}$ pour balayer la surface.

Cependant, il faut s'arranger pour que $\Delta_x = \Delta_y$ pour avoir une surface uniforme (voir figure 3.13(b)). Ce qui nous oblige à avoir une distance inter-ligne relativement faible (inférieure à $\frac{w}{2}$ dans notre cas).

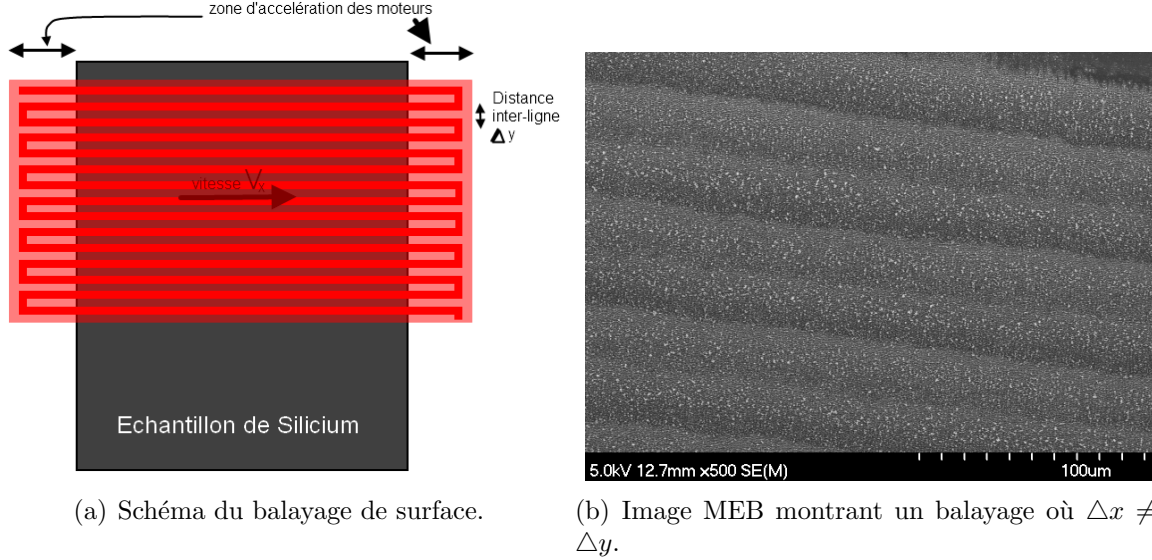


Figure 3.13 Balayage de surface, schéma explicatif et problèmes rencontrés.

3.3.2 Calcul de la fluence

Dans la description des expériences, la fluence au centre de la gaussienne est utilisée. Pour une impulsion de $E_{pulse} = 1 \mu J$, par exemple, focalisé sur une région de $r = 10 \mu m$ (rayon à $\frac{1}{e^2}$ de l'intensité), la fluence moyenne est de :

$$F_{moyenne} = \frac{E_{pulse}}{\pi r^2} = \frac{10^{-6}}{\pi(10 \cdot 10^{-4})^2} = 0.318 J.cm^{-2}$$

La fluence au centre de la gaussienne sera de $F_{pic} = 2F_{moyenne} = 0.636 J.cm^{-2}$. La puissance des impulsions utilisées est si faible que seule la partie centrale est affectée et ablatée, c'est pourquoi nous avons choisi de donner la fluence au centre de la gaussienne plutôt que la fluence moyenne.

De plus certains groupes préfèrent donner la fluence corrigée par un facteur pour ne prendre en compte que la partie non réfléchi de l'impulsion.

$$F_{corr} = F \cdot (1 - R)$$

Nous n'utiliserons pas cette convention, car pour des impulsions ultra-courtes, le coefficient de réflexion R est difficilement déterminable. Il va en effet être modifié durant l'impulsion à cause du changement de la permittivité diélectrique induit par l'excitation ultra rapide d'un grand nombre de porteurs.

Calcul de la fluence lors de l'irradiation dans l'eau

Dans le cas d'un échantillon placé dans une cuvette transparente remplie d'eau, la fluence arrivant à sa surface sera légèrement différente, à cause de la présence de multiples interfaces entraînant différentes réflexions.

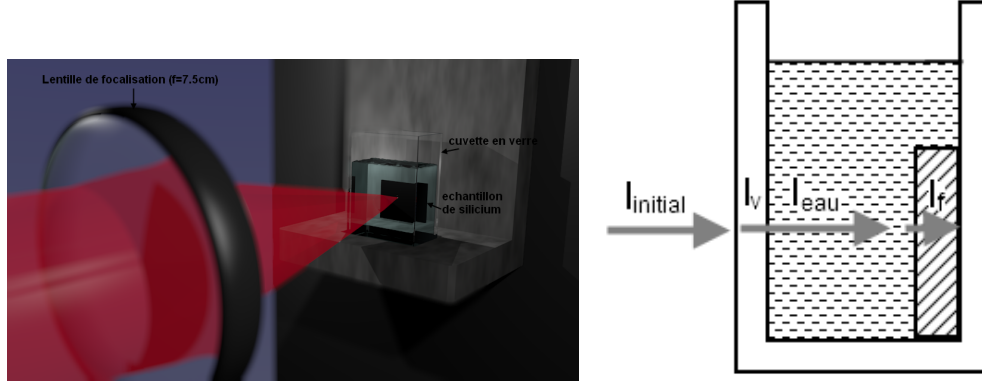


Figure 3.14 Visualisation du faisceau lors de la procédure d'irradiation dans l'eau, et schéma montrant les différentes interfaces à traverser pour celui-ci.

Cependant, la fluence utilisée dans ce rapport reste celle calculée sans prendre en compte les réflexions. Pour pouvoir comparer ces expériences à celles effectuées dans l'eau, le coefficient de transmission a été estimé.

La puissance transmise sera :

$$\frac{I_f}{I_{initial}} = \frac{I_v}{I_{initial}} \frac{I_{eau}}{I_v} \frac{I_f}{I_{eau}} = \frac{4n_{air} \cdot n_{verre}}{(n_{air} + n_{verre})^2} \frac{4n_{verre} \cdot n_{eau}}{(n_{verre} + n_{eau})^2} \frac{4n_{eau} \cdot n_{Si}}{(n_{eau} + n_{Si})^2} = 0.754$$

A 800nm, cela donne donc un coefficient de transmission de 75.4%. L'irradiation est donc légèrement plus efficace que dans le cas de l'air où :

$$\frac{I_f}{I_{initial}} = \frac{4n_{air} \cdot n_{Si}}{(n_{air} + n_{Si})^2} = \frac{4 * 3.69}{(1 + 3.69)^2} = 0.6805$$

Comme la transmission est légèrement différente dans les deux cas, ce paramètre sera pris en compte pour comparer les seuils de fluence dans les deux milieux.

3.3.3 Calcul de la période des structures

Pour obtenir la période des structures, une transformée de Fourier de l'image SEM est effectuée. Par exemple, une structure périodique dans l'espace réel va donner deux pics situés

de part et d'autre du centre de l'image transformée. La figure 3.15 présente un exemple de structure périodique et de sa transformée de Fourier.

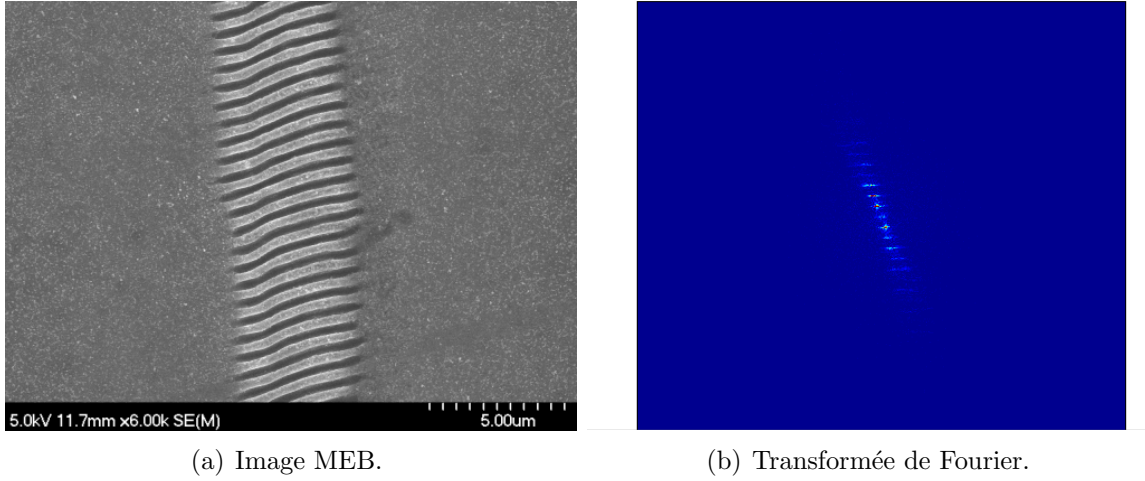
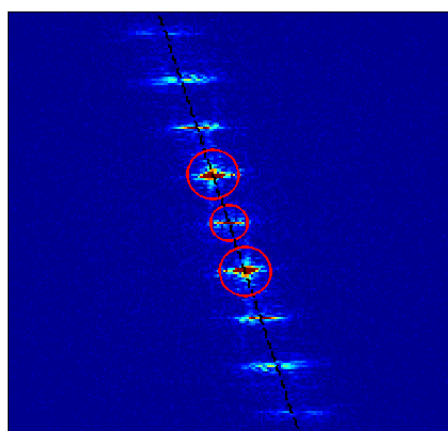


Figure 3.15 Exemple de structures périodiques et leurs transformées de Fourier.

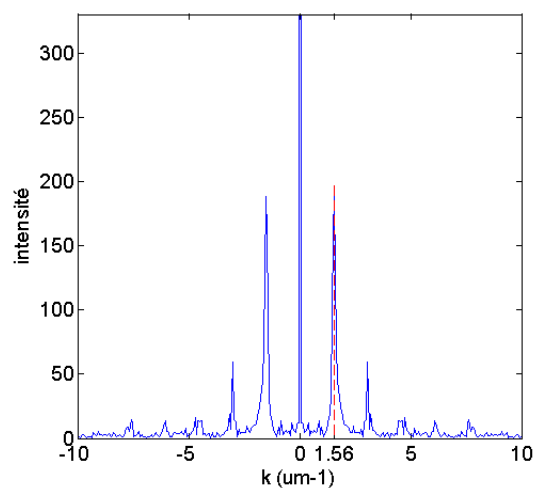
En mesurant la distance de l'un de ces pics au centre, on obtient l'inverse de la période de la structure. Pour ce faire, on peut mesurer la distance du maximum du pic au centre, ou bien mesurer la distance du centre de masse du pic au centre. Dans le cas de structures bien définies, ces deux méthodes donnent des résultats similaires. Cependant, dans le cas de structures moins bien définies, le centre de masse donne des informations plus générales.

De plus, sur une image de $10 \mu m$ de large, la résolution de l'image transformée est de $\frac{1}{10} = 0.1 \mu m^{-1}$; donc une incertitude d'un pixel par exemple entre $k = 1.5 \mu m^{-1}$ ou $k = 1.6 \mu m^{-1}$, entraîne une incertitude sur la période entre $\frac{1}{1.5} \rightarrow 667 \text{ nm}$ et $\frac{1}{1.6} \rightarrow 625 \text{ nm}$, soit 40 nm environ. L'utilisation du centre de masse diminue cette incertitude, car on prend en compte la valeur de tous les pixels du pic pour en calculer le centre.

Comme on peut le voir sur la figure 3.16(b), le pic correspondant aux structures périodiques observées dans ce cas est situé vers $k = 1.557 \mu m^{-1}$. Il correspondra donc à des structures périodiques de période $\Lambda = \frac{1}{k} = 0.642 \mu m$. Comme nous l'avons fait remarquer au chapitre 2, cela est significativement inférieur à la longueur d'onde du laser qui est de $0.8 \mu m$, mais il s'agit là d'une caractéristique de l'utilisation d'impulsions ultra-brèves.



(a) zoom sur la partie centrale de l'image 3.15(b)



(b) Coupe selon l'axe noir

Figure 3.16 Analyse de l'image 3.15(a) , on peut noter les pics correspondant à la périodicité entourés en rouge.

CHAPITRE 4

Résultats expérimentaux

Dans cette partie les résultats obtenus lors de l'irradiation du silicium en variant quelques paramètres clés seront présentés. Nous verrons l'effet que peut avoir la fluence F (fluence pic), le nombre d'impulsions N , la durée de l'impulsion τ , la vitesse de translation des moteurs v , la fréquence de répétition du laser f ainsi que le milieu environnant sur l'apparition de structures périodiques. La discussion de ces résultats et leurs interprétations seront faites au chapitre 5.

4.1 Caractéristiques des rides

Différents types de structures ont été observés au cours des expériences, les plus communes sont les structures périodiques basse fréquence.

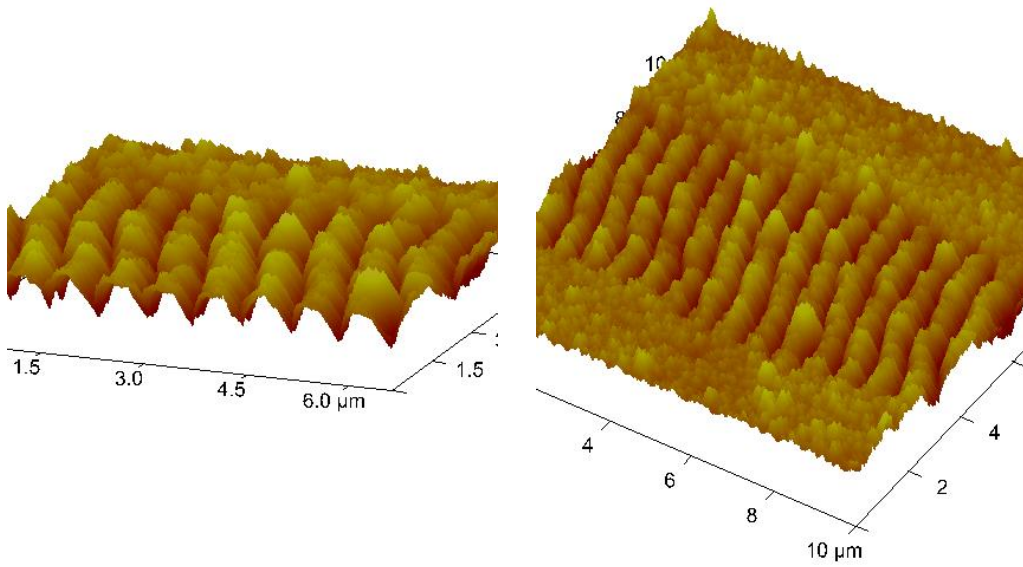
Celles-ci se développent de manière cohérente, perpendiculairement à la polarisation. Leur période, normalement de l'ordre de la longueur d'onde, était assez variable dans les expériences effectuées. Les périodes mesurées s'étendent de 640 à 780 nm. Une explication concernant cette plage de période observée sera proposée dans la section 5.2.3. Une structure basse fréquence typique est présentée dans la figure 4.1, la période observée est de 714 nm. La profondeur des rides dans ce cas est près de 100 nm.

4.2 Influence de la fluence

Lors de l'ablation, la fluence est un paramètre primordial. La zone affectée, ainsi que les structures se développant vont dépendre de celle-ci. De plus l'utilisation d'un faisceau spatialement gaussien ne permet pas d'avoir une fluence uniforme sur la zone affectée. Cela peut donner lieu à des variations spatiales de certains paramètres.

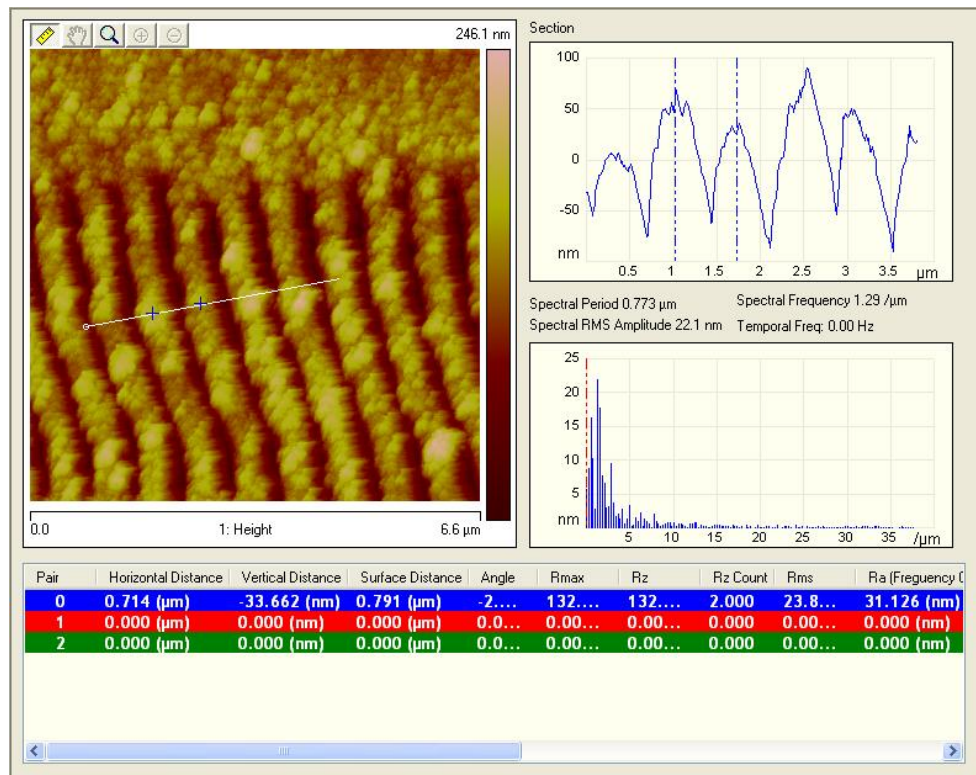
4.2.0.1 Plage de fluences pertinentes

La plage de fluence sur laquelle les rides sont observées est limitée. Pour des fluences trop faibles, aucune modification externe du matériau ne semble être induite, tandis qu'à partir d'un certain seuil, les structures périodiques commencent à apparaître suite à une certaine accumulation d'impulsions. Cependant, pour des fluences trop importantes, l'irradiation par une impulsion laser résulte en une ablation ne possédant pas de caractéristiques périodiques,



(a) Vue de coté et coupe

(b) Vue d'ensemble



(c) Mesure de la distance crête à crête en utilisant le logiciel de l'AFM, qui donne 714nm.

Figure 4.1 Image AFM de rides obtenues en scannant le laser selon une ligne. Paramètres d'irradiation : fréquence $f=1$ kHz, durée $\tau=50$ fs, fluence $F=0.3 \text{ J.cm}^{-2}$, vitesse $v=0.1$ mm/s.

comme le montre la figure 4.2. Les rides n'apparaissent seulement qu'en périphérie, où la fluence est moins importante.

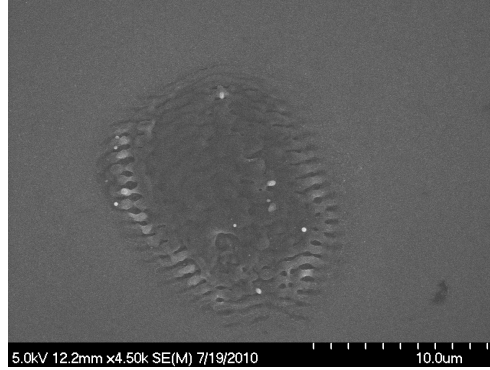


Figure 4.2 Irradiation dans l'air, après 5 impulsions de $\tau=50\text{fs}$, $F=1.53 \text{ J.cm}^{-2}$.

Pour une impulsion de 50 fs, la plage de fluence F sur laquelle les rides sont observées s'étend de 0.25 J.cm^{-2} à environ 1 J.cm^{-2} . Cependant, en fonction de la fluence, le nombre d'impulsions nécessaires pour observer les rides est variable. Pour des fluences faibles, il faut parfois accumuler plusieurs centaines d'impulsions avant de commencer l'ablation et voir physiquement les rides apparaître. Mais pour des fluences trop importantes, l'accumulation d'impulsions entraîne la création d'un cratère et la disparition des rides.

La figure 4.3 montre le nombre d'impulsions nécessaires pour voir apparaître les structures à la surface en fonction de la fluence F . Le seuil à partir duquel les rides apparaissent sera appelé par la suite seuil de dommage. En effet, en dessous de ce seuil, quelque soit le nombre d'impulsions accumulées, aucune modification de la surface n'est observée. Le nombre d'impulsions nécessaires pour observer les structures semble suivre une loi en : $F - F_{\text{dommage}} = \frac{1}{N}$. A 45 fs, ce seuil se situe vers 242 mJ.cm^{-2} , alors que le seuil d'ablation pour cette durée d'impulsion, mesuré en utilisant la méthode décrite dans la section 3.1.4.3, vaut environ 400 mJ.cm^{-2} .

Il est à noter que ce seuil dépend fortement de la qualité du matériau. Il s'agit en effet de l'aptitude du laser à créer un défaut et à l'amplifier suffisamment pour parvenir à une ablation, et donc à des structures visibles. Un matériau possédant déjà des défauts importants, que ce soit en terme de rugosité de surface ou de composition chimique aura un seuil bien plus faible. En effet, les défauts présents permettent une amplification locale du champ par des structures de taille nanométrique, ou bien une absorption plus importante due à des niveaux situés dans le gap du silicium.

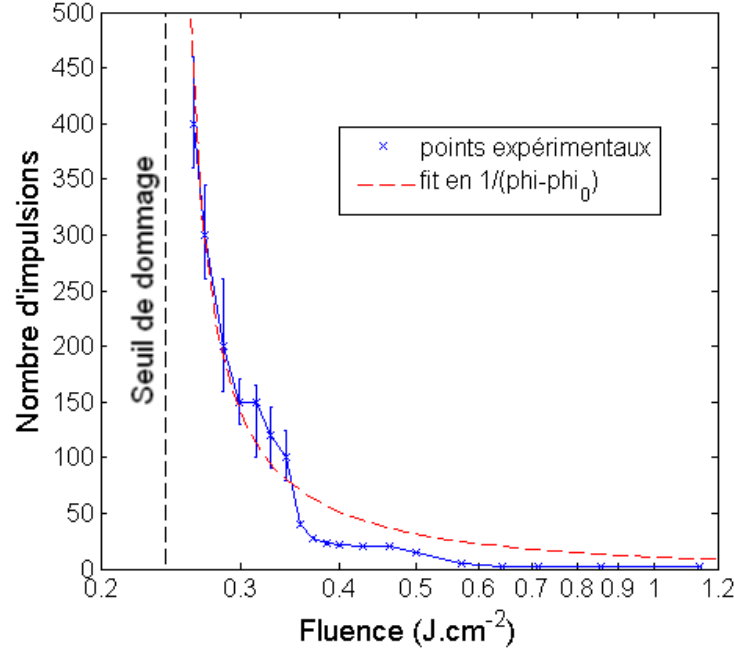


Figure 4.3 Nombre d'impulsions nécessaires pour observer les structures (impulsions de $\tau=45$ fs à $f=100$ Hz, pour un spot de rayon $6.8\mu m$) Le seuil de dommage est la ligne verticale.

4.2.0.2 Apparition de structures bi-dimensionnelles

Lors de l'irradiation par une impulsion ultra-brève une structure bidimensionnelle apparaît pour une fluence suffisamment élevée et un faible nombre d'impulsions accumulées.

En plus des structures classiques, perpendiculaires à la polarisation, des structures légèrement moins marquées, parallèles à la polarisation, de période environ 800nm sont aussi observées, comme on peut voir sur les figures 4.4(a) et 4.4(b) ainsi que sur la figure 4.5. L'ensemble forme une sorte de réseau bi-dimensionnel. Cependant, lorsque le nombre d'impulsions augmente, celles-ci disparaissent peu à peu. Seules les structures perpendiculaires à la polarisation restent visibles, comme on peut l'observer sur les figures 4.4(c) et 4.4(d).

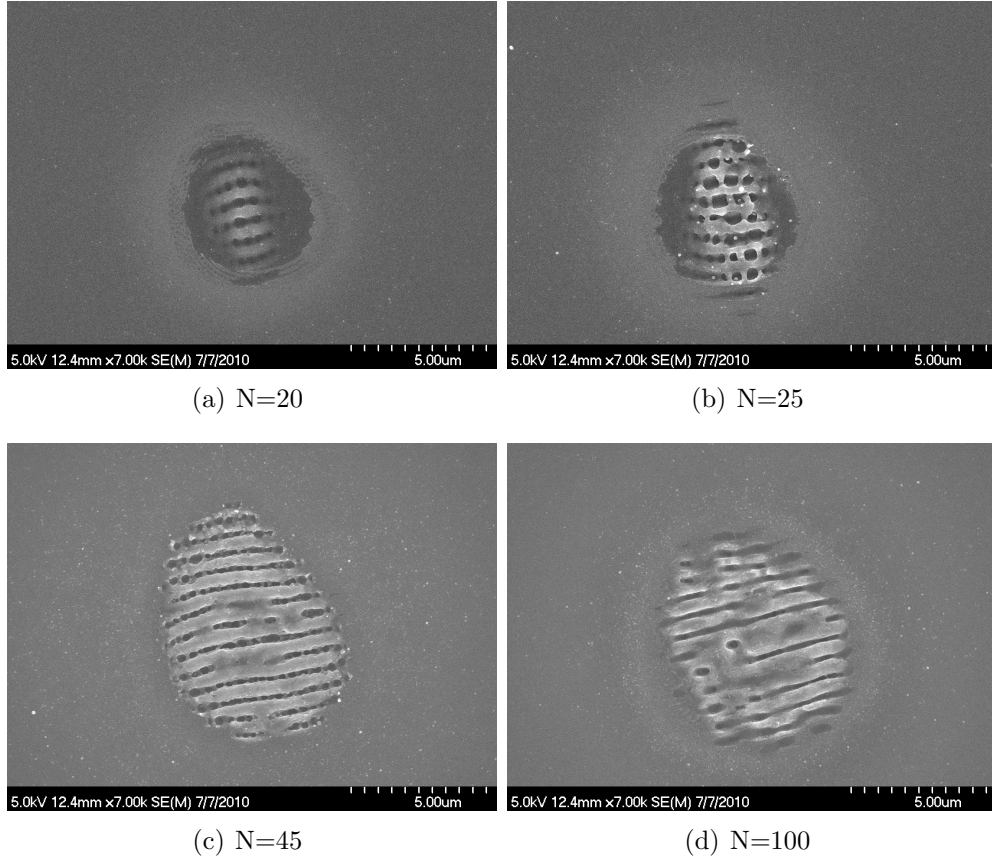


Figure 4.4 Impulsions de $F=0.36 \text{ J.cm}^{-2}$, $\tau=50 \text{ fs}$ à $f=100 \text{ Hz}$, pour un spot de rayon $6.8 \mu\text{m}$.

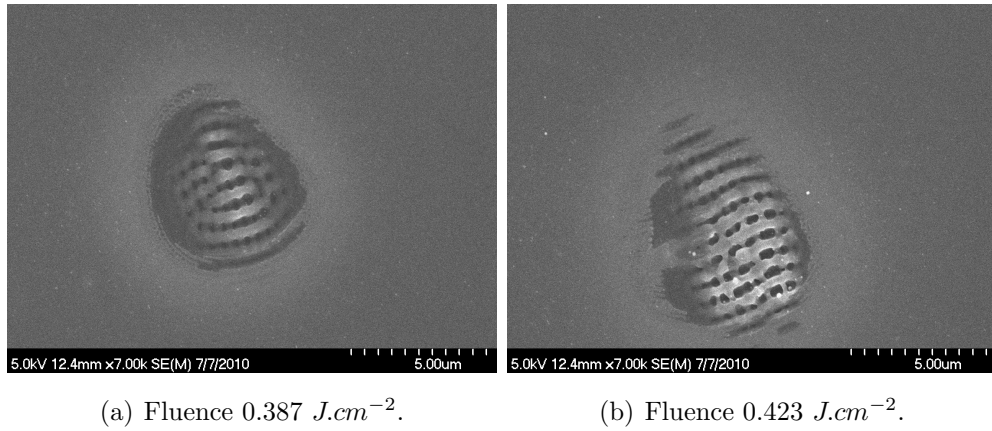


Figure 4.5 20 shots, impulsions de 50 fs à 100 Hz , pour un spot de rayon $6.8 \mu\text{m}$.

Même si les auteurs dans la littérature ne leurs ont pas vraiment porté attention, on peut

observer dans certaines publications des images MEB où des structures s’approchent de celles que observées ici. C’est le cas dans l’article de Borowiec (cf. figure 4.6 Borowiec et Haugen [3]), où l’auteur a bien noté les LFS perpendiculaires à la polarisation. Il s’est aussi intéressé aux HFS perpendiculaires à la polarisation, mais ne discute pas des structures parallèles à la polarisation, que l’on peut observer sur l’InP, situées en dessous des LFS pour une fluence suffisante. Dans notre cas, ces structures n’apparaissent pas pour des fluences inférieures à 0.35 J.cm^{-2} et deviennent encore plus visibles pour des fluences supérieures.

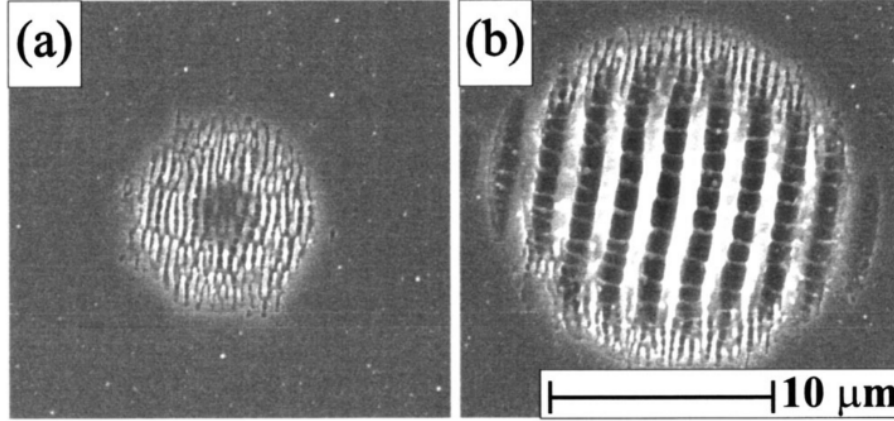


Figure 4.6 Surface d’InP irradiée par 20 impulsions à 2100 nm, d’énergie respective 390 nJ et 1100 nJ (Borowiec et Haugen [3]).

Cependant, il est à noter que nous n’avons pas observé de changement très marqué de la période des structures en fonction de la fluence incidente. Il est toutefois difficile de comparer les structures produites à des fluences différentes, car le nombre d’impulsions nécessaires pour les créer et les observer peut être très différent. On y reviendra au prochain chapitre pour proposer une explication de leur structure.

4.3 Influence du nombre d’impulsion

Plusieurs auteurs ont noté une baisse de la période des LFS avec le nombre d’impulsions (Bonse *et al.* [30] et Huang *et al.* [1] notamment, voir section 1.2.1). Nous l’avons également observé, en général.

Lorsqu’on observe les images SEM telles que montrées à la figure 4.7, on se rend compte que les structures centrales sont très abimées et n’exhibent plus une périodicité très marquée. On peut par contre bien observer la périodicité des structures en périphérie. La période déduite de l’analyse de la transformée de Fourier sera donc celle des structures en périphérie.

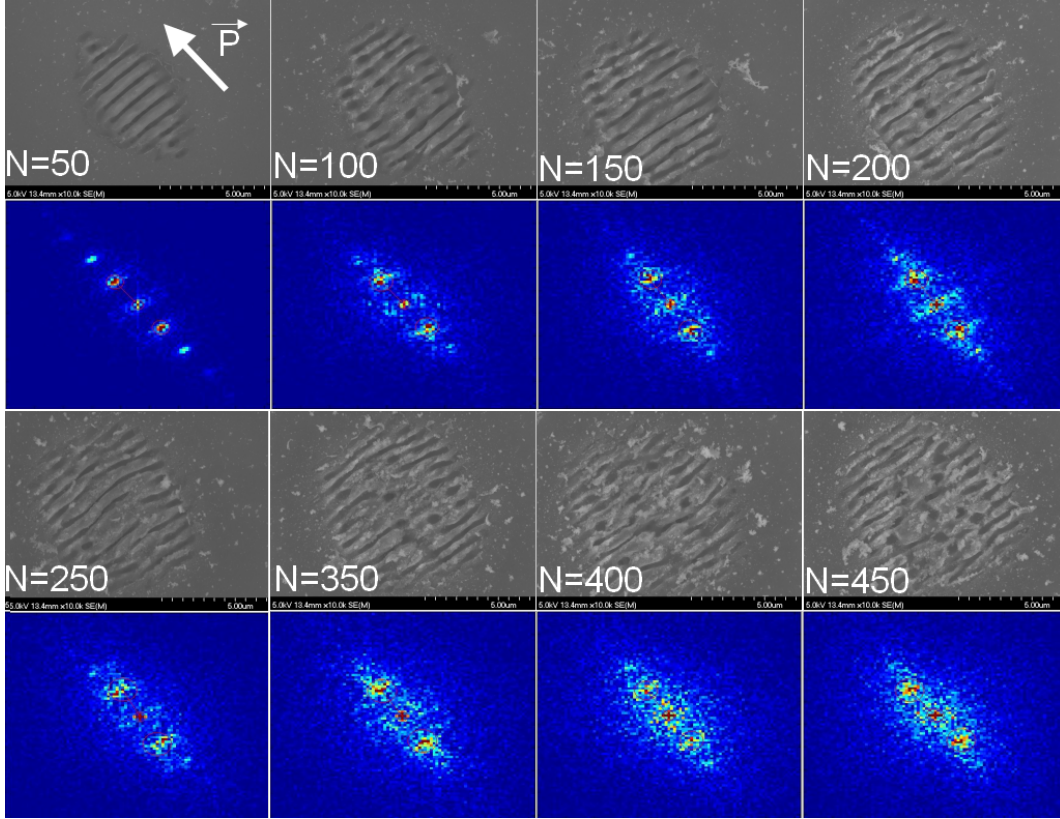


Figure 4.7 impulsions $\tau=1$ ps, à $f=1$ kHz ($E_{pulse}=261$ nJ) pour un rayon de $6.8 \mu m$ ($F \simeq 0.43 J.cm^{-2}$) Image MEB des structures ainsi que leur transformée de Fourier en dessous.

Comme le faisceau est gaussien spatialement, il se peut que ce soit un effet dû à la fluence plutôt qu'au nombre d'impulsions. En effet, les structures en périphérie nécessitent un plus grand nombre d'impulsions pour se développer, mais auront toujours été irradiées à des fluences moins importantes.

On observe bien une diminution de la période avec le nombre d'impulsions (figure 4.8), que ce soit en mesurant celle-ci en utilisant le maximum du pic ou bien son centre de masse. Pour des impulsions de durées plus courtes, un comportement similaire est observé, mais les structures sont créées beaucoup plus rapidement puisqu'en quelques impulsions, le réseau commence à se former. Dans la figure 4.8 où les impulsions ont une fluence de $0.43 J.cm^{-2}$ et une durée de 1 ps environ, la diminution de la période a lieu sur plusieurs centaines d'impulsions. Alors que dans la figure 4.9, où la durée de l'impulsion est beaucoup plus courte, celle-ci a lieu en quelques dizaines d'impulsions.

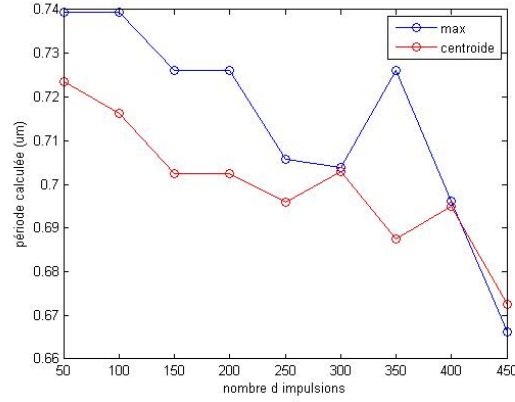
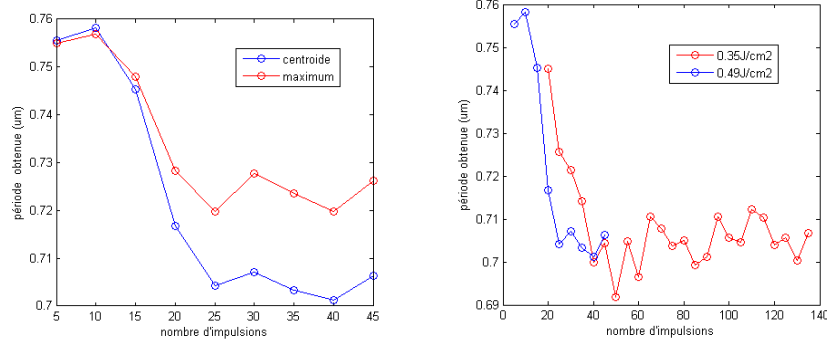


Figure 4.8 Période calculée pour les images de la figure 4.7 ($\tau = 1 \text{ ps}$ $F=0.43 \text{ J.cm}^{-2}$).



(a) Fluence $F=0.49 \text{ J.cm}^{-2}$, $\tau = 50 \text{ fs}$ en utilisant le centroïde des pics et le maximum. (b) Deux fluences différentes, $\tau = 50 \text{ fs}$ en utilisant le centroïde des pics.

Figure 4.9 Période en fonction du nombre d'impulsion.

La période des structures centrales semble tout de même diminuer avec le nombre d'impulsions. Certes le développement de structures de période inférieure en périphérie va étaler le pic correspondant aux structures dans l'espace de Fourier (voir figure 4.10). Cependant il semble que l'effet dû à la forme spatiale du faisceau gaussien n'est pas le seul responsable de la diminution de la taille des structures avec l'augmentation du nombre d'impulsions. En effet, dans la figure 4.9(a) on peut noter une diminution de la période calculée en utilisant le maximum des pics.

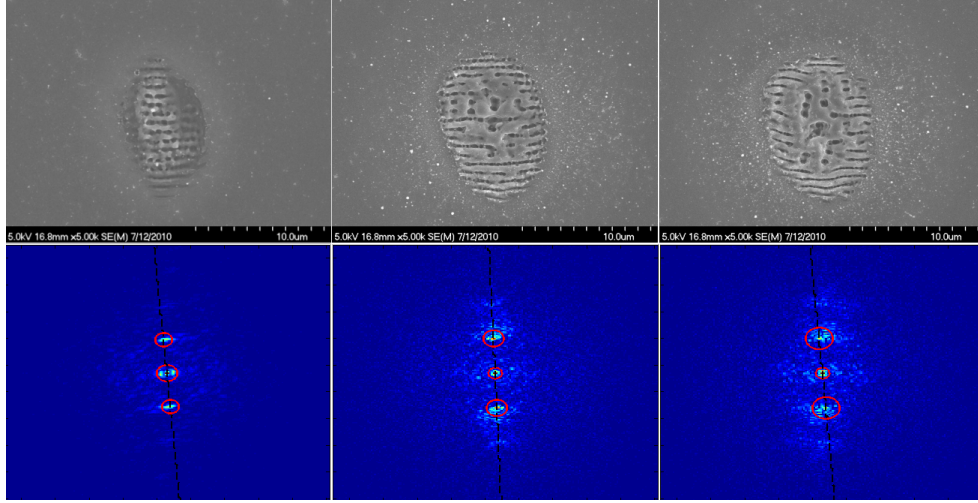


Figure 4.10 0.49 $J.cm^{-2}$, 50 fs respectivement 5,30 et 45 impulsions.

4.4 Influence de la durée d'impulsion

À l'aide du compresseur, la durée de l'impulsion peut s'étirer de $\tau = 40$ fs à 5 ps. Nous avons étudié l'effet d'une telle modification sur l'apparition des structures et leurs caractéristiques.

4.4.1 Influence sur le seuil de modification

La première caractéristique observée est l'augmentation des seuils de dommage et d'ablation avec la durée de l'impulsion. En effet, pour ablater, et faire apparaître des structures avec des impulsions plus longues, une puissance supérieure est nécessaire. Pour obtenir le seuil de dommage, on détermine la fluence incidente à laquelle on ne peut plus observer de modification pour un nombre d'impulsions très grand (~ 50000). Pour le seuil d'ablation, la méthode décrite dans la section 3.1.4.3 est utilisée. Les graphiques présentés à la figure 4.11 donnent le diamètre D^2 en fonction de la fluence. La figure 4.12 montre les seuils d'ablation et de dommage en fonction du temps d'impulsion. Pour des durées supérieures à 3 ps, une certaine non linéarité pour des impulsions de faible fluence peut être observée. Cet effet provoque l'élargissement des barres d'erreur des deux derniers points du graphique 4.12.

Les fluences utilisées ici sont suffisamment faibles ($< 4 J.cm^{-2}$) pour s'assurer d'être dans le régime de dépendance linéaire en fonction du logarithme de la fluence.

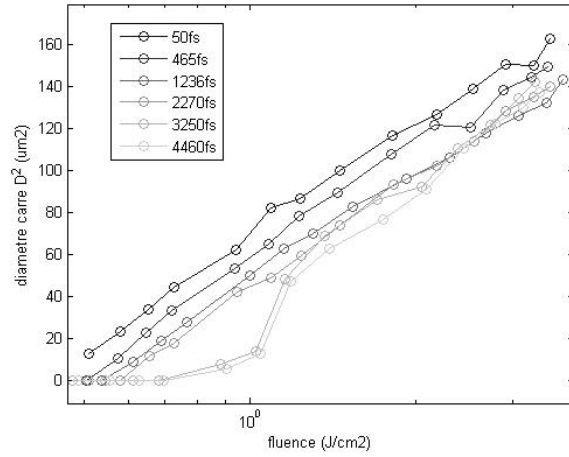


Figure 4.11 Diamètres carrés en fonction de la fluence pour différentes durées d'impulsion.

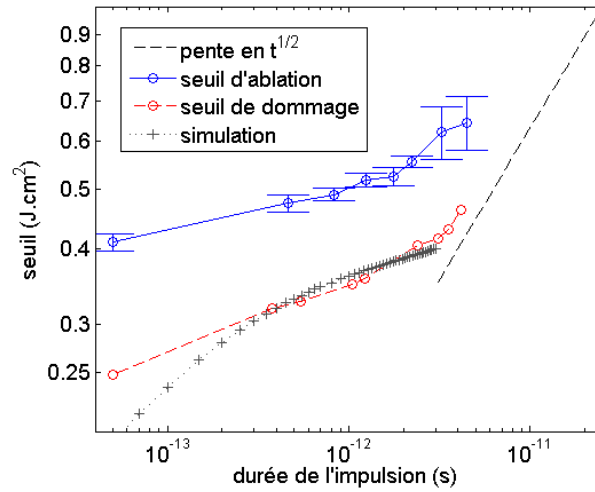


Figure 4.12 Seuil d'ablation et seuil de dommage en fonction de la durée de l'impulsion. En noir, on peut voir une droite de pente $1/2$, qui correspond à la pente que devrait avoir la courbe pour des durées plus grandes. En gris, une simulation effectuée en estimant l'énergie déposée présentée à la section 5.4

Bien que les impulsions soient plus courtes que le temps de relaxation électron-phonon, les seuils de modification et d'ablation observés possèdent quand même une dépendance en fonction de la durée de l'impulsion. Nous discuterons de la variation de ces seuils dans la section 5.4

4.5 Influence du milieu ambiant

L'ablation dans les milieux liquides permet de limiter la redéposition de matériau, ceux-ci restant suspendus en solution. Le milieu étant plus dense, il confine la plume d'ablation dans un espace plus proche de la surface.

Des expériences d'ablation dans l'eau et dans l'acétone ont été effectuées. Les résultats obtenus sont très différents de ceux observés jusqu'à présent.

4.5.1 Structures basse fréquence

Il est intéressant de noter que nous n'avons pas trouvé d'article dans la littérature présentant l'observation de LFS dans un milieu liquide. Dans leurs articles respectifs, Daminelli *et al.* [35] et Le Harzic *et al.* [2] n'y font pas référence. Une référence rapide est faite dans l'article de Wang (Wang *et al.* [39]), où l'auteur dit observer des structures de période $\frac{\lambda}{n_{\text{environnement}}}$.

Des structures basse fréquence sont observées pour un faible nombre d'impulsions avec des fluences assez élevées. L'accumulation d'impulsions a tendance à détruire les structures, contrairement aux expériences effectuées dans l'air où elles étaient renforcées. Cela est peut-être dû à des effets de lentilles, causés par les bulles qui sont créées lors des impulsions précédentes.

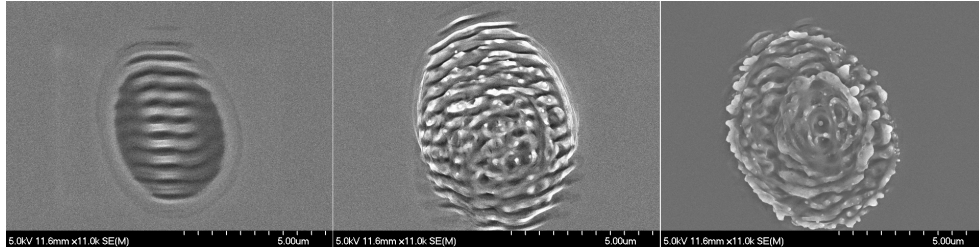


Figure 4.13 Fabrication dans l'acétone, fluence 0.247 J.cm^{-2} , 50 fs, 50 Hz respectivement 10, 20 et 40 impulsions.

La période obtenue en effectuant la transformée de Fourier de la première image de la figure 4.13, est de 539 nm pour seulement dix impulsions. C'est une valeur bien inférieure à celle observée dans l'air, qui se rapproche plus de :

$$\frac{\lambda}{n_{\text{acetone}}} = \frac{800}{1.355} = 590.4 \text{ nm}$$

Les rides sont le résultat d'une onde de surface se propageant dans l'acétone qui interfère avec l'onde incidente. Ces résultats en $\frac{\lambda}{n_{\text{environnement}}}$ sont donc conformes à ceux attendus.

La valeur trouvée est certes légèrement inférieure, mais cette déviation est semblable à celle observée dans l'air. Cela pourra donc être expliqué de la même manière.

4.5.2 Structures haute fréquence

En comparant ces expériences avec celles effectuées dans l'air, la différence principale est l'apparition de structures haute fréquence. Celles-ci sont semblables à celles reportées en irradiant d'autres matériaux dans l'air, mais ne sont observées que dans l'eau pour le silicium. Le changement de milieu environnant est donc un paramètre essentiel pour leur observation sur le silicium. Elles sont apparues suite aux expériences effectuées aussi bien dans l'eau que dans l'acétone. Le Harzic (*Le Harzic et al.* [2]) les a observées lors d'irradiation dans de l'huile. Il semble donc qu'elles ne surviennent que lors de l'irradiation dans un milieu liquide. Celles-ci sont situées dans des zones de basse fluence, et n'apparaissent qu'après un grand nombre d'impulsions.

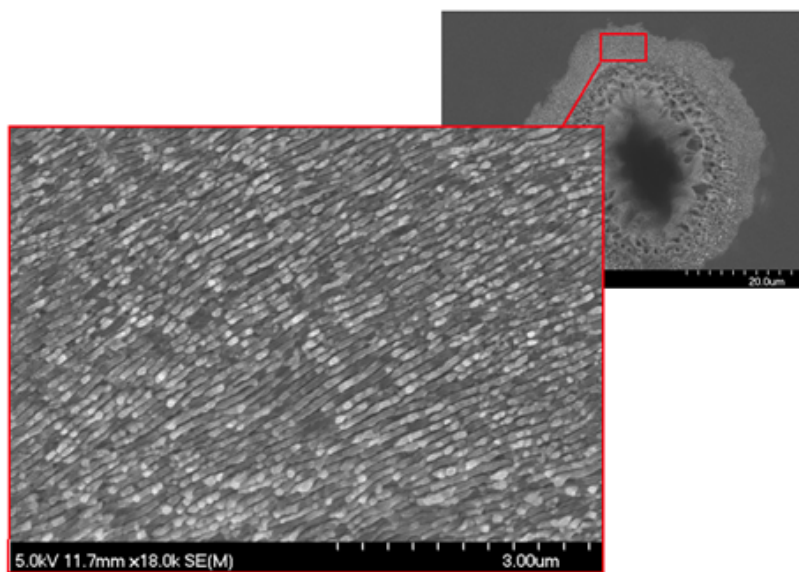


Figure 4.14 Image MEB d'un cratère formé après accumulation d'un grand nombre d'impulsions dans l'acétone. Zoom sur la partie en périphérie comportant les rides à haute fréquence.

Elles sont orientées perpendiculairement à la polarisation, et leur période est de l'ordre de $\frac{\lambda}{7}$. On peut voir sur la figure 4.14 qu'elles se développent dans les zones de basse fluence en périphérie du cratère. La transformée de Fourier de cette image (figure 4.15), donne une période d'environ 110 nm pour ces structures. On peut cependant remarquer que, contrairement aux images de LFS, celles-ci sont moins bien définies, ce qui donne des pics beaucoup plus étalés dans l'espace de Fourier. Elles ne sont observées qu'en périphérie puisque la fluence nécessaire

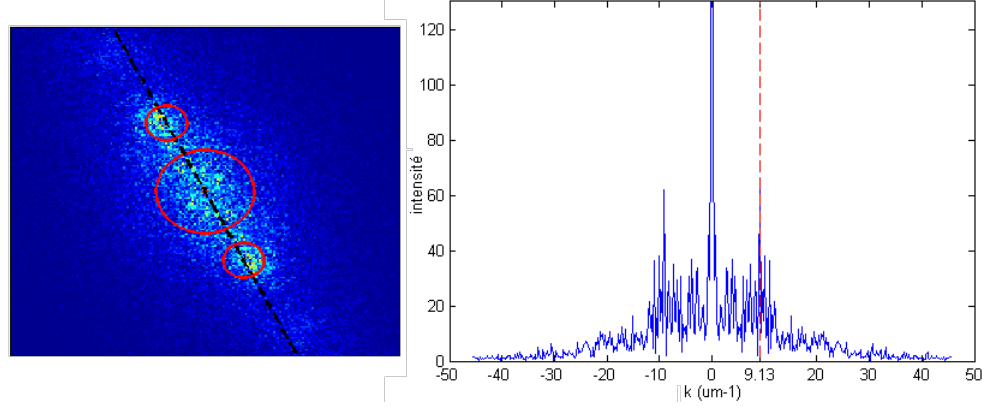


Figure 4.15 Transformée de Fourier de l'image de la figure 4.14, et coupe selon la ligne pointillée.

pour obtenir ces structures est inférieure à la fluence seuil. Cependant, lors d'irradiation à cette fluence, aucun dommages, ni ablation ne sont observées. Il est ainsi nécessaire d'irradier le matériau une première fois à une fluence plus grande pour créer des défauts, qui vont ensuite permettre la modification de surface pour des fluences aussi basses. La figure 4.16

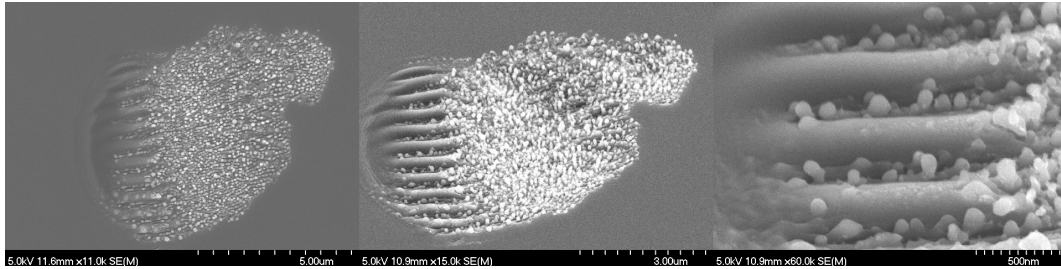


Figure 4.16 Irradiation dans l'eau par 10 impulsions à 0.247 J.cm^{-2} suivie d'environ 10000 à 0.141 J.cm^{-2} décalées d'environ $3 \mu\text{m}$ pour une durée d'impulsion de 50 fs, respectivement à 50 hz et 1 KHz. La première image est vue de dessus, la seconde est vue à un angle de 47° , la dernière aussi est un zoom sur la seconde.

montre le résultat de ce type d'expérience, en décalant le second faisceau de quelques microns afin de bien observer la différence entre les deux types de structures. La périodicité des petites structures est un peu moins facile à voir que dans la figure précédente. Cependant on peut la deviner dans la vue de dessus. La vue de côté montre que la partie irradiée par de nombreuses impulsions à basse fluence est en fait composée de petites colonnes alignées. Ce n'est pas le cas des rides classiques, qui sont bien définies et s'étalent le long de la surface. Enfin, on peut observer sur la dernière image qu'à petite fluence, ces colonnes se développent uniquement

dans les creux de la surface nanostructurée située en dessous. À plus haute fluence (vers le centre de l'impulsion), les colonnes se développent partout, et détruisent les rides situées en dessous. Les zones de creux sont en effet susceptibles d'être les endroits où l'amplification du champ sera maximale, autorisant la création de ces colonnes à plus basses fluences.

Dans l'eau, ces structures apparaissent aussi, et sont orientées perpendiculairement à la polarisation. La période observée semble légèrement plus importante. La période calculée pour l'image 4.18 est de 145 nm.

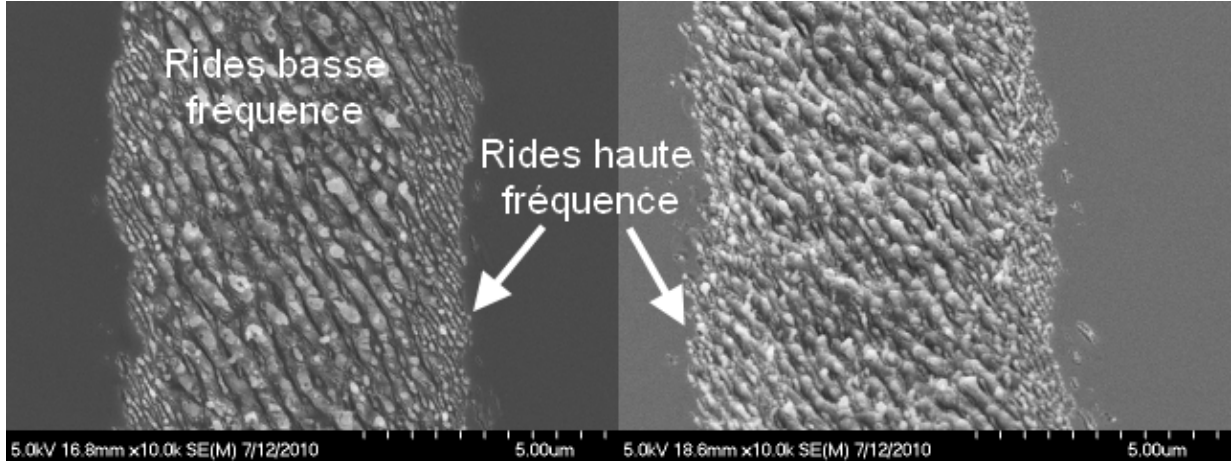


Figure 4.17 $\tau = 150$ fs, $F = 190 \text{ mJ.cm}^{-2}$, rayon = $6.5 \text{ }\mu\text{m}$, $v = 0.05 \text{ mm.s}^{-1}$ image vue de haut et à 45° obtenues dans l'eau.

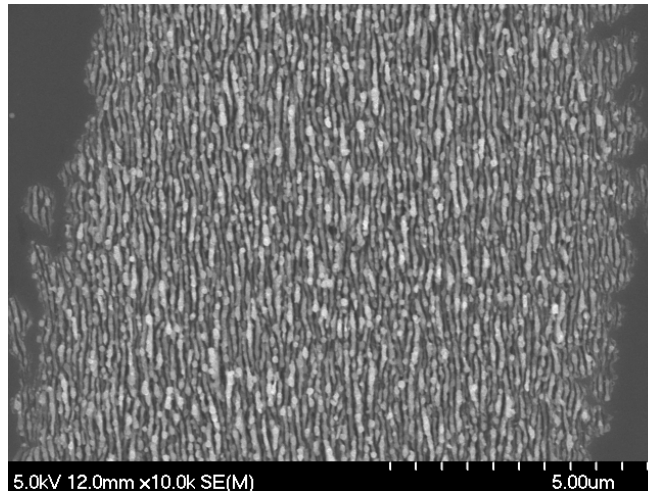


Figure 4.18 Ablation dans l'eau à 45 fs 150 mJ.cm^{-2} , $v = 0.01 \text{ mm.s}^{-1}$.

On observe également ces structures aux bords des cratères, bien mieux définies, comme

des colonnes sortant des bords du cratère, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.19.

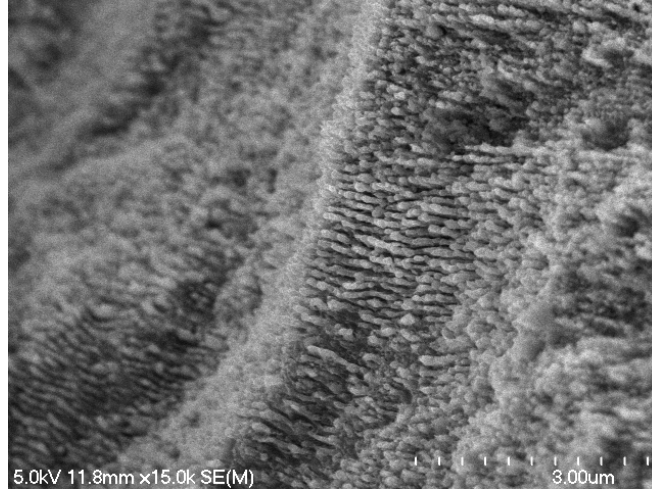


Figure 4.19 Bord d'un cratère après exposition à un très grand nombre d'impulsions (>50000) à très basse fluence ($\sim 0.15 \text{ J/cm}^2$).

4.5.3 Seuil de dommage

On peut remarquer, sur les résultats présentés plus haut, que les fluences utilisées dans l'eau, particulièrement pour obtenir des HFS, sont bien inférieures à celle que utilisées dans l'air (figures 4.18 et 4.19). Il est important, dans un premier temps, de prendre en compte les différentes configurations expérimentales menant à des coefficients de réflexion différents (voir section 3.3.2). Le seuil de dommage semble malgré tout inférieur dans l'eau. Cette observation a aussi été faite par Wang (Wang *et al.* [39]), et semble en contradiction avec les résultats de Daminelli (Daminelli *et al.* [35]). Cependant, nos résultats de seuils d'ablation sont supérieurs dans l'eau, ce qui cette fois est cohérent avec les résultats de Daminelli.

La figure 4.20 montre D^2 en fonction de la fluence pour des expériences en utilisant une seule impulsion effectuées dans l'eau.

On obtient un rayon de $5.83 \pm 0.136 \mu\text{m}$, légèrement inférieur à celui trouvé dans le cas de l'air, et une fluence seuil de $0.75 \pm 0.012 \text{ J.cm}^{-2}$, nettement supérieure à celle observée dans l'air. La fluence seuil en prenant en compte la réflexion est de 0.272 J.cm^{-2} ($0.4 * (1 - 0.32)$) dans l'air, et de 0.563 J.cm^{-2} ($0.75 * (0.75)$) dans l'eau. Le seuil d'ablation à une impulsion obtenu est donc deux fois plus important dans l'eau que dans l'air, pour une impulsion de 45 fs. On peut remarquer sur la figure 4.20, que le régime où la pente est linéaire commence pour des fluences inférieures à 3.5 J.cm^{-2} , ce qui est cohérent avec les résultats de Besner *et al.* [38].

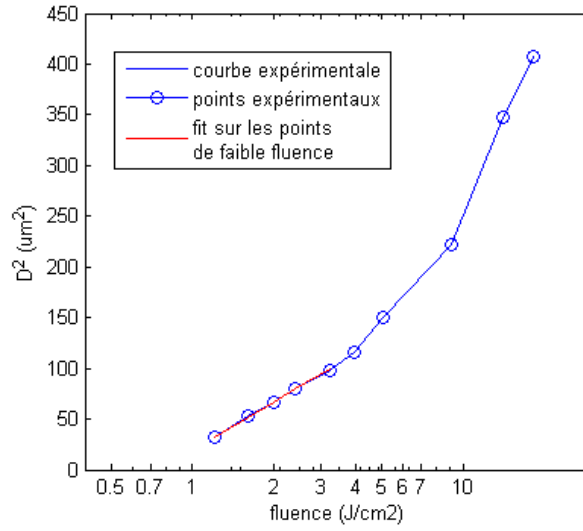


Figure 4.20 Mesure du diamètre au carré des trous en fonction de la fluence après une irradiation dans l'eau temps d'impulsion $\tau=45$ fs.

Cependant, le seuil de dommage ne semble pas affecté de la même manière. Il semblerait même que le seuil de dommage dans l'eau soit plus faible que celui dans l'air. Le seuil de dommage observé dans l'air est de 169 mJ.cm^{-2} ($248 * (1 - 0.32)$), celui que l'on observe dans l'eau est de 132 mJ.cm^{-2} ($176 * (0.75)$).

Cela peut être expliqué en considérant que pour les fluences utilisées lors du calcul du seuil d'ablation, il peut y avoir création d'un plasma dans l'eau, juste au-dessus de la surface du silicium, qui réfléchirait une partie de l'impulsion. Alors que pour les fluences de l'ordre du seuil de dommage, cet effet serait moins important.

La diminution du seuil de dommage dans l'eau pourrait être expliquée par le fait que certains phénomènes non linéaire, tel que le doublage de fréquence pourrait y avoir lieu d'une manière plus avantageuse que dans l'air. En effet, un photon à 400 nm a beaucoup plus de chance d'être absorbé par le silicium permettant ainsi d'amorcer la création de défauts avec

| mJ.cm^{-2} | ablation | dommage |
|---------------------|----------|---------|
| air | 0.272 | 0.169 |
| eau | 0.563 | 0.132 |

Tableau 4.1 Seuils d'ablation et de dommage à une impulsion dans l'eau et dans l'air pour une impulsion de 45 fs.

une fluence légèrement inférieure, car plus d'énergie serait déposée.

$$\alpha(400nm) = 9,52.10^4 \text{ cm}^{-1} \alpha(800nm) = 8,50.10^2 \text{ cm}^{-1}$$

On pourrait aussi imaginer que lors de l'irradiation dans l'air, la surface fondue a le temps de recristalliser avant la re-solidification et le seuil de dommage que nous observons serait donc supérieur au seuil de fonte. Alors que dans l'eau, la présence du milieu liquide à l'interface pourrait diminuer le temps de re-solidification et donc laisser des défauts apparaître à plus basse fluence.

4.6 Structures parallèles à la polarisation

Après un nombre suffisant d'impulsions, un autre type de structure apparaît lorsque la fluence est assez élevée (figure 4.21). Ces structures se développent par dessus les LFS, dans la direction parallèle à la polarisation de l'onde incidente. La combinaison de ces deux structures donne des séries de trous qui pourraient avoir des applications dans de nombreux domaines. Ces structures possèdent une périodicité d'environ $1.6 \mu m$, soit $2\lambda_{inc}$. Elles ne semblent pas avoir été observées pour des impulsions longues, mais l'ont déjà été pour des impulsions ultra-courtes. (Martsinovsky *et al.* [40], Li et Xu [41], Guillermin *et al.* [42]).

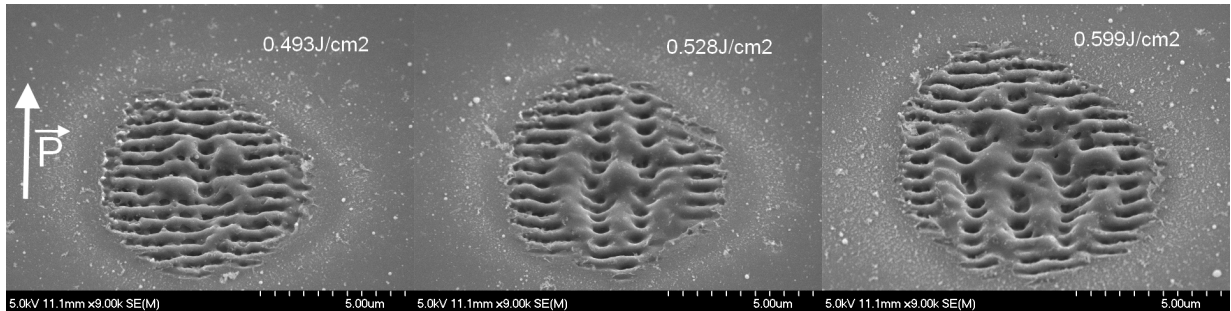


Figure 4.21 Dunes obtenues sur silicium dans l'air, impulsion de $\tau=50$ fs, $N=20$ impulsions à $f=1$ KHz, la fluence utilisée est indiquée sur l'image.

Il semblerait qu'elles résultent de l'interaction entre deux ondes de surface, contrairement aux LFS qui sont le résultat de l'interaction entre l'onde incidente et une onde de surface. Celles obtenues en balayant le faisceau sur une ligne sont particulièrement bien définies comme présenté aux figures 4.22 et 4.23. Nous obtenons ainsi une très belle structure 2D. Ces structures sont aussi bien définies que l'on scanne dans le sens de la polarisation ou non.

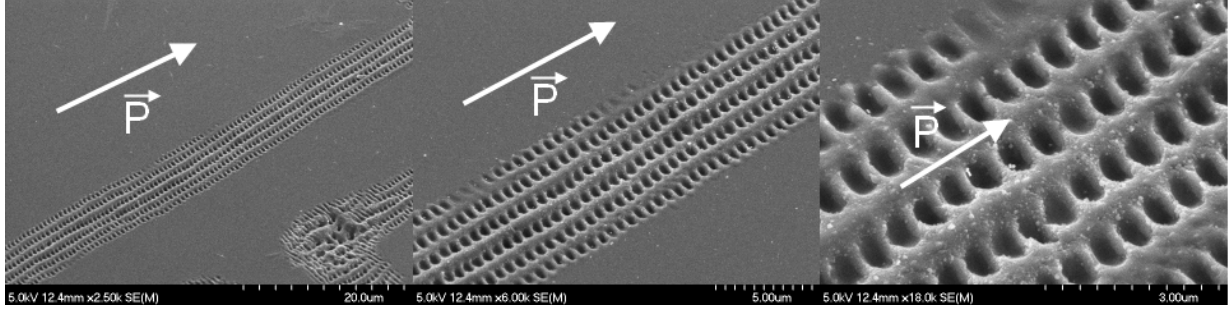


Figure 4.22 Dunes obtenues sur silicium dans l'air, fluence $F=0.458 \text{ J.cm}^{-2}$ $\tau=50 \text{ fs}$, vitesse de translation des moteurs : $v=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$, la polarisation est indiquée en blanc.

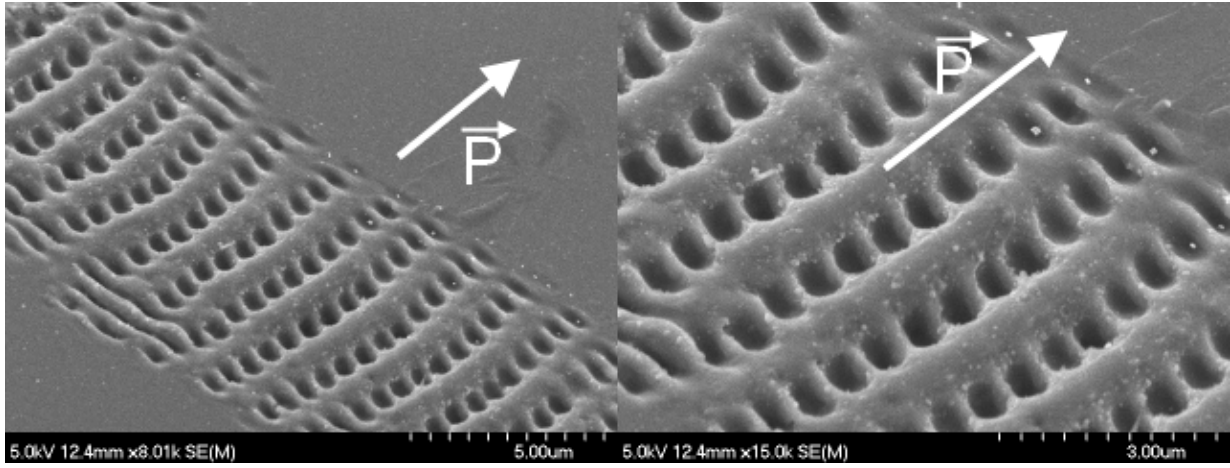


Figure 4.23 Dunes obtenues sur silicium dans l'air, fluence $F=0.458 \text{ J.cm}^{-2}$ $\tau=50 \text{ fs}$, vitesse de translation des moteurs : $v=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$, la polarisation est indiquée en blanc.

Les structures LFS présentent sous ces “dunes”, ont une période d'environ 700 nm, semblable à celle observée à plus petites fluences. Cependant, la période des structures parallèles, qui varie entre 1.3 et 2 μm , reste difficile à expliquer. Nous obtenons donc au final un réseau de trous elliptiques, séparés d'environ 0.7 μm dans une direction, et d'environ 1.5 μm dans l'autre. Les trous ont une largeur d'environ 400-500 nm, et une longueur d'environ 800 nm.

La figure 4.24 montre la transformée de Fourier d'une telle image. On observe bien des pics dans les deux directions, correspondant respectivement à un réseau périodique perpendiculaire à la polarisation de période 700 nm et à un réseau périodique parallèle à la polarisation de période 1.5 μm .

Nous avons effectué des tests pour étudier l'influence de la durée d'impulsion sur la formation de ces structures et aucun changement notable sur la plage de durée accessible, 50 fs-5 ps,

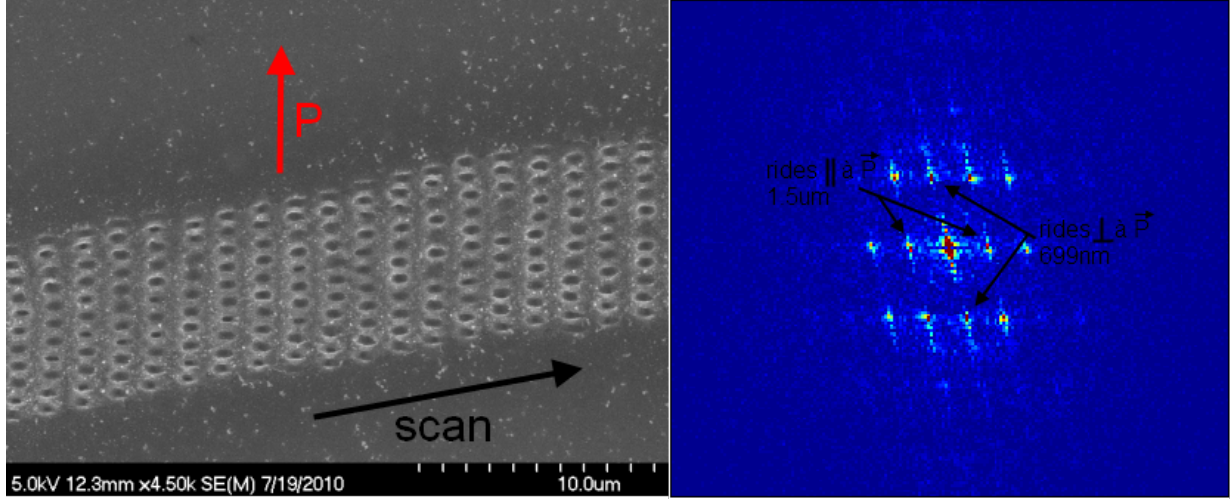
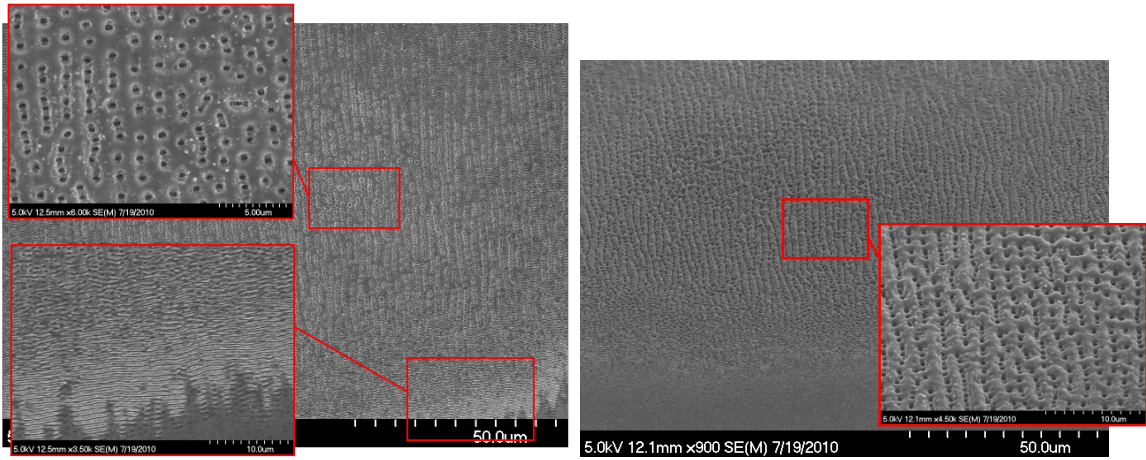


Figure 4.24 Réseau obtenu en scannant à $v=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ pour des impulsions de $\tau=1.7 \text{ ps}$, $F=0.47 \text{ J.cm}^{-2}$ à $f=1 \text{ KHz}$, rayon du spot : $6.5 \text{ }\mu\text{m}$.

n'a été observé. Cependant, la fluence semble jouer un rôle crucial dans leurs apparitions. Celles ci sont formées pour des fluences supérieures à 0.45 J.cm^{-2} . Après irradiation par un faisceau sur un spot de $100 \text{ }\mu\text{m}$ (rayon à $\frac{1}{e^2}$ de l'intensité), ces structures n'apparaissent que dans la zone centrale. Les zones périphériques exhibent des LFS tout a fait normales. (figure 4.25)



(a) Vue de dessus.

(b) Vue à 47 degrés.

Figure 4.25 Grooves obtenues sur silicium dans l'air, fluence 0.458 J.cm^{-2} 50 fs vitesse de translation des moteurs : 0.1 mm.s^{-1} , la polarisation est indiquée en rouge.

Des structures semblables sont aussi observées lors de l'irradiation en milieu liquide. De plus lors de l'accumulation d'impulsions en milieu liquide, des colonnes semblent naître et grandir aux nœuds du réseau formé par les LFS et les structures parallèles à la polarisation.

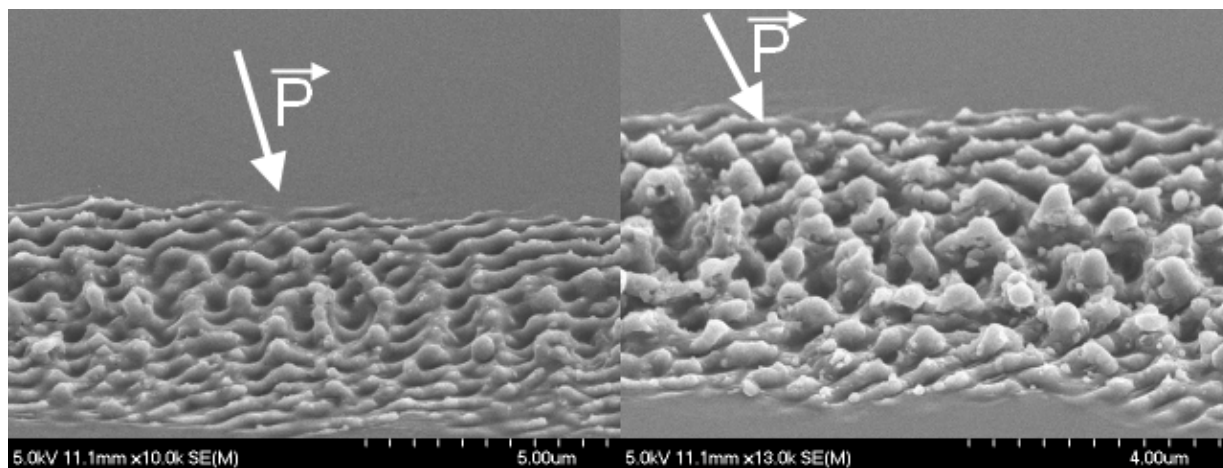


Figure 4.26 Grooves obtenues sur silicium dans l'eau, $\tau=50$ fs vitesse de translation des moteurs : 0.1 mm.s^{-1} , la polarisation est indiquée en blanc.

4.7 Fabrication sur de larges surfaces

Les structures obtenues précédemment peuvent être d'un grand intérêt, si nous arrivons à les produire sur de larges surfaces. Cela permettrait de nanostructurer une surface de manière relativement simple et rapide, juste en balayant la surface avec un faisceau laser. Cela éviterait d'avoir recours à un faisceau d'ions focalisé (FIB), et de devoir tracer les trous indépendamment, méthode relativement gourmande en temps de travail. Des expériences ont été effectuées en balayant le faisceau sur de larges surfaces, la méthode et les différents paramètres du balayage sont décrits dans la section 3.3.1.

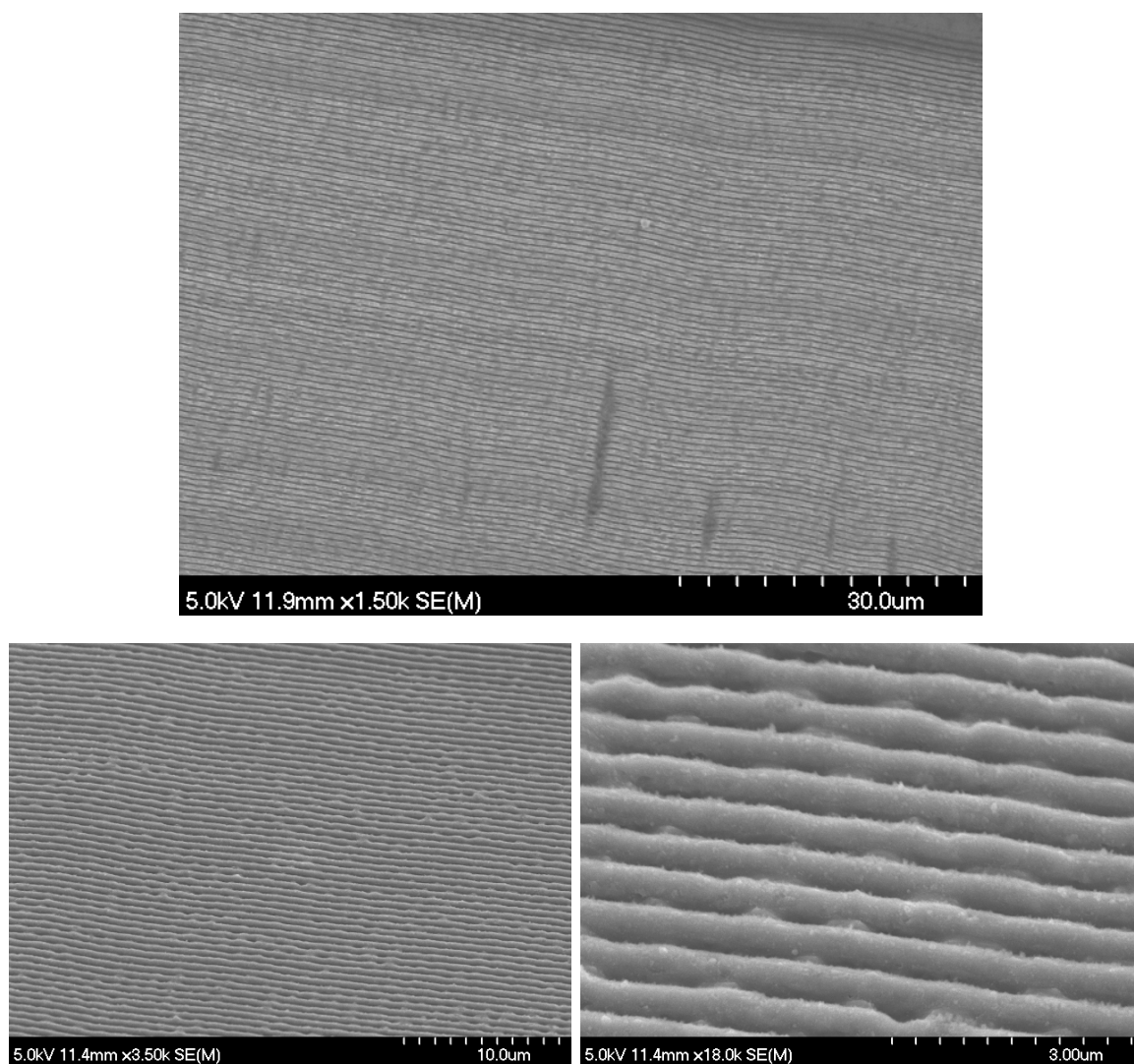


Figure 4.27 Rides obtenues sur grande surface en balayant celle-ci avec le faisceau.

La figure 4.27 montre des structures régulières sur des surfaces macroscopiques de plu-

sieurs mm^2 . Ces structures forment un réseau périodique de période environ 700 nm. En le caractérisant à l'aide d'un ellipsomètre, on peut observer sur la figure 4.28 le premier ordre de diffraction pour différentes longueurs d'onde. La figure 4.29 montre les mêmes structures à la lumière du jour.

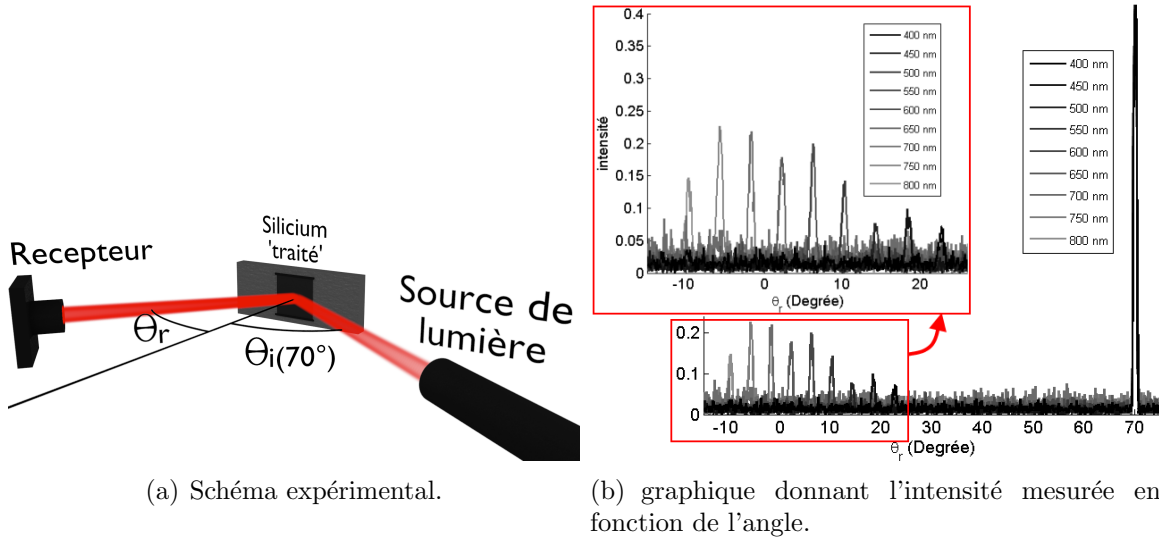


Figure 4.28 Diffraction de faisceaux de longueurs d'onde différentes mesurées à l'ellipsomètre pour le réseau présenté sur les figures 4.27 et 4.29.

On peut retrouver la période des structures en utilisant la formule des réseaux :

$$\sin(\theta_r) + \sin(\theta_i) = \frac{\lambda}{p}$$

avec p le pas du réseau.

Le tableau 4.2 présente les valeurs de p obtenues à partir de l'analyse des résultats à différentes longueurs d'onde λ . La période obtenue se situe vers 720 nm.

| λ (nm) | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 |
|----------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| θ_r (°) | 22.7 | 18.4 | 14.2 | 10.4 | 6.3 | 2.3 | -1.6 | -5.7 | -9.7 |
| p (nm) | 722.3 | 721.1 | 720 | 724.5 | 722.9 | 722.6 | 723.4 | 721.8 | 721.9 |

Tableau 4.2 Calcul de la période du réseau en utilisant la formule des réseaux appliquée aux résultats de l'ellipsomètre

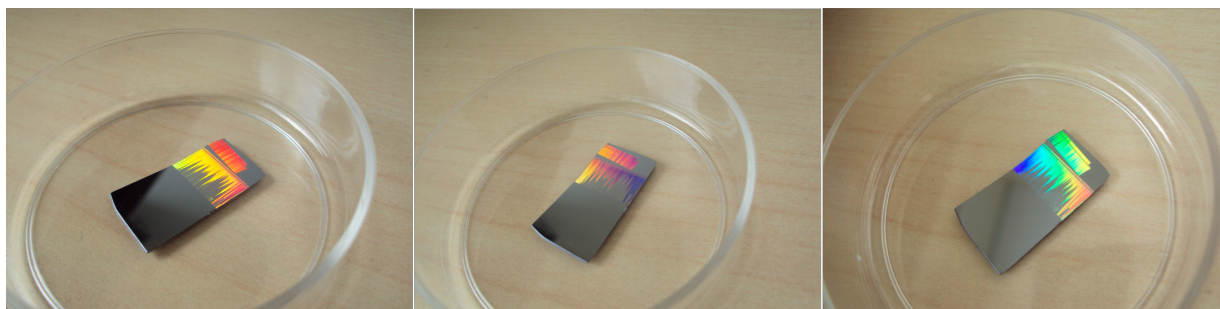
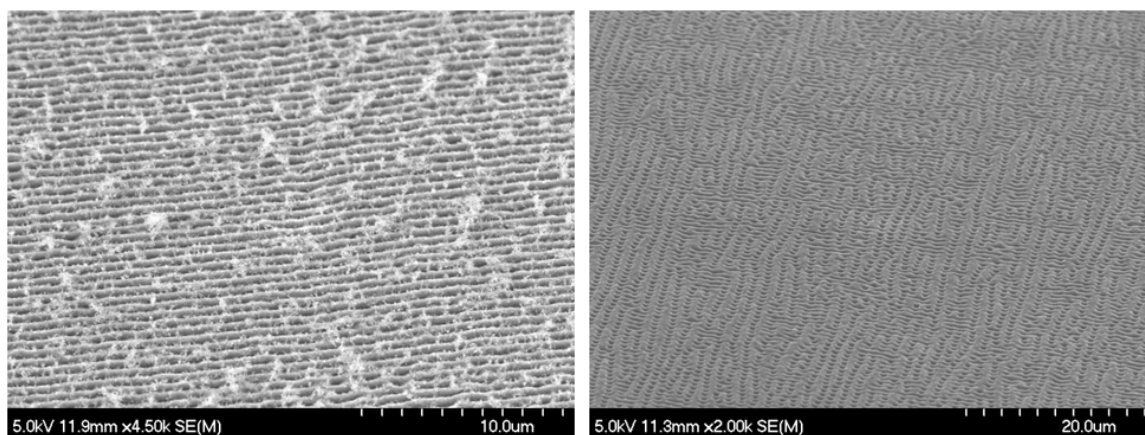


Figure 4.29 Observation d'un réseau sur un échantillon de silicium à la lumière du jour. Le second réseau n'a pas été complètement ablaté vers la fin.

Les conditions à respecter pour obtenir un réseau périodique bien défini sur une grande surface sont assez restrictives, que ce soit en termes de fluence, de durée d'impulsion ou de vitesse de translation des moteurs. Les structures obtenues ci-dessus ont été fabriquées avec un spot de $6.5 \mu\text{m}$ de rayon, taille très faible devant la taille finale de la surface traitée. La fluence doit être comprise entre 0.3 J.cm^2 et 0.35 J.cm^2 pour une impulsion de 45 fs. À une fluence plus importante, les structures commencent à avoir des défauts : des bifurcations dans les rides, dues à l'excès d'énergie déposé, ainsi qu'un début d'apparition des dunes discutées à la section 4.6. Une fluence plus faible nécessitait un trop grand nombre d'impulsions pour obtenir une ablation, et nous forçait à réduire la vitesse des moteurs. L'accumulation d'un trop grand nombre d'impulsions entraîne l'apparition de petites structures, telles qu'observées sur la figure 4.30 a). Ces structures ressemblent à de petits flocons sur la surface.

La vitesse des moteurs est en grande partie liée à la fluence. Pour éviter l'accumulation d'impulsions, il faut donc régler celle-ci pour qu'elle permette une faible ablation : il s'agit de la vitesse limite au-dessus de laquelle l'ablation commencera à ne plus avoir lieu.

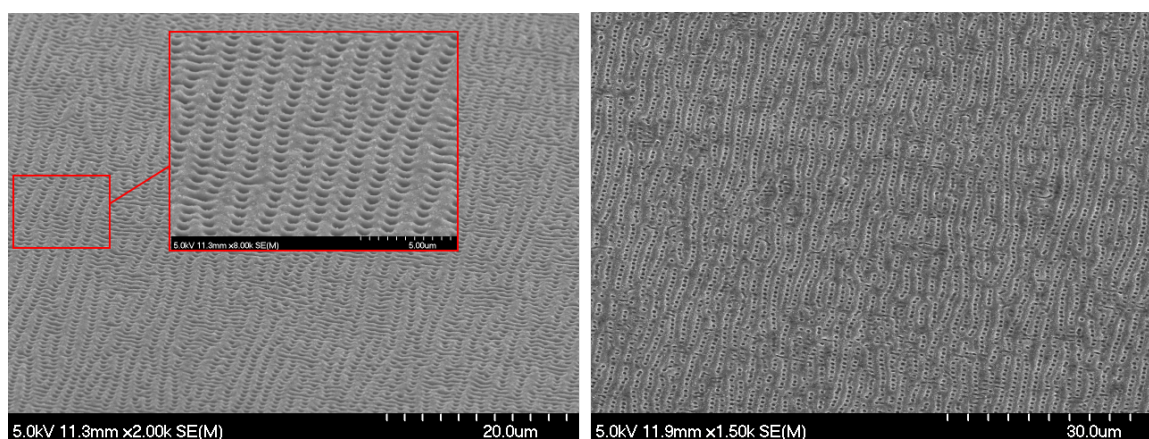
Après avoir observé les structures parallèles à la polarisation (voir section 4.6), nous nous sommes intéressés à la possibilité d'utiliser cette technique pour créer des réseaux nanométriques en deux dimensions. De tels réseaux pourraient avoir des applications dans le domaine des cristaux photoniques, par exemple, ou bien dans le domaine de la plasmonique. Si les structures observées en balayant le faisceau sur une ligne étaient de bonne qualité, nous n'avons pas réussi à obtenir une telle qualité en balayant le faisceau dans les deux directions. On peut voir sur la figure 4.31, les tentatives de fabrication de tels réseaux. Les lignes de trous sont sujettes à des bifurcations, et ne s'étendent pas parfaitement parallèles à la polarisation.



(a) Fluence trop faible, vitesse de déplacement des moteurs trop lente.

(b) Fluence trop importante.

Figure 4.30 Problèmes apparaissant durant la création de structures sur large surface.



(a) Vue à 47 degrés.

(b) Vue de haut.

Figure 4.31 Tentative de réseau de trous, en utilisant une fluence plus importante.

CHAPITRE 5

Discussion

Dans cette partie, les différents résultats obtenus seront discutés. Nous nous concentrerons particulièrement sur un modèle dérivé du modèle de Sipe présenté dans la section 2.3, qui permet d'expliquer certaines caractéristiques des structures obtenues. Certains résultats ne pourront cependant pas être reliés à ce modèle et seront discutés de manière plus qualitative.

5.1 Modèle de Sipe-Drude

Le modèle de Sipe qui fut utilisé avec succès dans l'explication des nanostructures produites par des impulsions longues, ne suffit pas à expliquer les caractéristiques des structures observées lors de l'irradiation par une impulsion brève. On peut se pencher sur les différents paramètres qu'il comporte, afin de trouver ceux qui pourraient être modifiés afin de prendre en compte l'effet d'une impulsion ultra-intense. Le modèle permettant de calculer la partie inhomogène du champ à la fin de l'impulsion, il faut donc trouver quels paramètres pourraient être modifiés pendant la durée même d'irradiation dans le cas d'une impulsion ultra-brève.

Les différents paramètres sont : les caractéristiques liés au faisceau (polarisation, angle d'incidence, longueur d'onde), les paramètres liés à la rugosité de surface (facteur de remplissage F et facteur de forme S), qui ne seront pas modifiés par l'impulsion pendant sa durée, et enfin la permittivité diélectrique du matériau.

Afin de prendre en compte l'excitation du matériau par une impulsion ultra-brève, c'est cette dernière qui sera affectée. Car à de telles intensités crêtes, on ne peut plus se contenter de considérer un matériau défini par sa permittivité diélectrique à l'équilibre $((3.69+0.0085i)^2$ pour le silicium à 800nm).

Comme discuté dans le Chapitre 2, certains phénomènes d'absorption de l'énergie et de thermalisation du gaz électronique sont extrêmement brefs, contrairement au transfert d'énergie au réseau cristallin qui est plus lent. L'hypothèse consiste donc à supposer que durant la durée de l'impulsion, le matériau reste au repos et qu'une partie non-négligeable des électrons de la bande de valence se retrouve excitée vers la bande de conduction. À la permittivité diélectrique du silicium au repos (à 800 nm), on propose d'ajouter un terme de Drude, prenant en compte l'effet du gaz électronique excité. La permittivité s'écrit alors :

$$\epsilon_{total} = (n + i\kappa) + \Delta\epsilon_{Drude} = (3.684 + 0.0085i)^2 - \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_{opt}^* m_e \omega^2 (1 + \frac{i}{\omega \tau_D})}$$

Où $\frac{1}{m_{opt}^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ est la masse effective optique des porteurs de charges et τ_D le temps caractéristique de Drude.

5.1.1 Paramètres

Le modèle de Sipe-Drude consiste donc simplement à appliquer le modèle de Sipe à un matériau dont la permittivité diélectrique a été modifiée, afin de prendre en compte l'excitation électronique ultra-rapide qui a lieu pendant la durée de l'impulsion.

Bonse *et al.* [43] ont récemment utilisés le même genre de modèle pour expliquer la diminution de période observée lors de l'irradiation par des impulsions femtosecondes qu'ils appellent "modèle de Sipe-Drude". Ce modèle de Sipe-Drude sera réutilisé pour expliquer l'apparition de structures bi-dimensionnelle reportées à la section, la plage de période que nous pouvons observer lors de nos expériences ainsi que la difficulté à obtenir des résultats reproductibles.

Les différents paramètres rentrant en compte lors du calcul de la modification de la permittivité diélectrique sont : la masse effective optique m_{opt}^* , le temps de Drude τ_D et la densité de porteurs excités N_e . Toutes ces quantités peuvent varier en principe en fonction de la densité et de la température du plasma, et sont donc dépendantes des différents paramètres de l'irradiation, telle la fluence. Nous verrons à la section 5.1.2 comment la densité de porteurs excités a été estimée.

Évolution de la permittivité diélectrique du silicium avec la densité d'électrons excités La permittivité diélectrique calculée va être profondément modifiée par le terme de Drude. La variation d'indice de réfraction en fonction de la densité de porteurs excités peut en être déduite.

Pour estimer la densité de porteurs excités, nous nous sommes dans un premier temps basé sur l'article de Sokolowsky-Tinten et Linde [44], qui nous fourni la densité d'électrons excités lors de l'irradiation d'un échantillon de silicium par une impulsion d'une centaine de femtoseconde à 625 nm. La figure 5.1 montre les résultats présentés dans cet article, pour des fluences semblables à celles que nous utilisons, la densité de porteurs excités peut facilement avoisiner 10^{22} cm^{-3} , ce qui va provoquer un changement non négligeable de la permittivité diélectrique calculée en utilisant le modèle de Drude. Nous estimerons de manière plus précise la densité de porteurs excités correspondant à nos expériences dans la section suivante.

On voit sur la figure 5.2 que l'indice de réfraction passe par un minimum pour $N_e \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, cette densité correspond aussi à un minimum de la réflexion à l'interface air-silicium excité. La réflexion à l'interface air-matériau varie considérablement de $R=32 \%$ pour

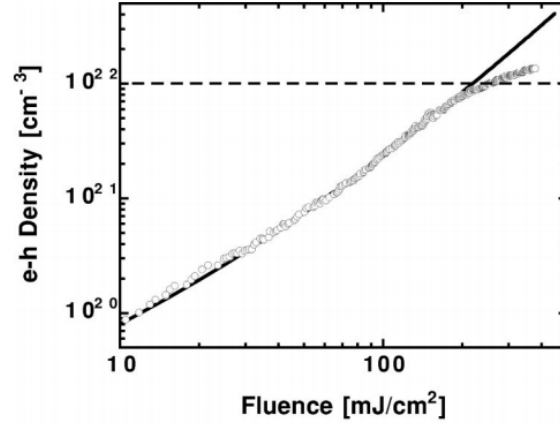
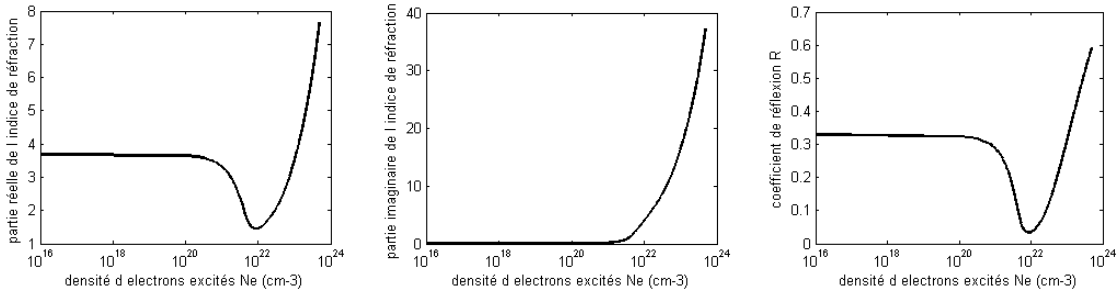


Figure 5.1 Densité de porteurs excités mesurée et calculée en fonction de la fluence pour une impulsion de 100 fs à 625 nm. (Sokolowsky-Tinten et Linde [44])

un silicium non-excité à un minimum proche de 3 % pour ensuite augmenter à plus grande densité de porteurs excités. C'est la raison pour laquelle nous ne voulions pas exprimer les fluences en ne prenant en compte que la partie non-réfléchie de l'impulsion. Il est en effet difficile d'estimer correctement la densité de porteurs excités, et donc la réflectivité associée.



(a) Dépendance de n en fonction de N_e . (b) Dépendance de k en fonction de N_e . (c) Dépendance du coefficient de réflexion en fonction de N_e .

Figure 5.2 variation de la permittivité diélectrique avec la densité d'électrons excités.

On remarque dans le tableau 5.1 que la partie réelle de la permittivité diélectrique change de signe vers $N_e = 5 \cdot 10^{21}$, ce qui correspond à la densité critique. Pour $N_e > 5 \cdot 10^{21}$, elle sera inférieure à -1. Cette condition va autoriser les plasmons de surface à se propager à l'interface, comme à la surface d'un métal.

Dans les métaux, les plasmons de surface sont considérés comme responsables de la déposition inhomogène de l'énergie, menant à l'apparition de structures périodiques. En temps normal, les plasmons de surface ne peuvent pas se propager à une interface air-semi-conducteur.

| $N_e (10^{21})$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| ϵ_1 | 13.6 | 10.91 | 8.21 | 5.52 | 2.82 | 0.13 | -2.56 | -5.26 | -7.95 | -10.65 |
| ϵ_2 | 0.06 | 1.21 | 2.35 | 3.49 | 4.64 | 5.78 | 6.92 | 8.07 | 9.21 | 10.35 |

Tableau 5.1 Valeurs des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la densité de porteurs excités N_e

Cependant dans ce cas, lorsque le silicium est suffisamment excité (pour $\epsilon_1 < -1$), il va se comporter comme un métal, et donc permettre la propagation d'ondes de surface couplées au plasmons. Cela rend la déposition d'énergie selon un réseau bien plus efficace. Pour une densité d'électrons excités légèrement plus élevée que la densité critique, le pic correspondant aux structures périodiques est plus intense et fin, entraînant la formation d'un réseau mieux défini.

5.1.2 Calcul de la densité de porteur excités

Sokolowsky-Tinten et Linde [44] ont déterminés expérimentalement N_e dans le silicium en fonction de la fluence pour une impulsion de 100 fs et une longueur d'onde de 625 nm. La figure 5.1 montre que N_e peut approcher 10^{22} aux fluences utilisées ($200-800 \text{ mJ.cm}^{-2}$) entraînant une modification importante de ϵ . Comme dans cet article, nous supposons que la masse optique effective ($m_{opt} = 0.18$) et le temps de Drude ($\tau_D = 1.1 \text{ fs}$) sont constants.

Par rapport au résultats de Sokolowsky-Tinten et Linde, réalisés pour des impulsions de 100 fs à 625 nm, pour une impulsion à 800 nm, on s'attend à une absorption un peu inférieure, et donc à des densités de porteurs excités plus faibles.

La densité de porteurs induite lors de l'irradiation du silicium par une impulsion ultra-brève à 800nm a été calculée théoriquement. Ce calcul peut nous permettre de comprendre comment ce paramètre va varier lorsqu'on change la fluence et la durée d'impulsion. Pour calculer N_e , on utilise une équation de génération de porteurs prenant en compte le terme d'absorption linéaire, le terme d'absorption à deux photons et le terme de recombinaison Auger :

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \left(\frac{\alpha I(t)(1 - R(t))}{\hbar\omega} + \frac{\beta I^2(t)(1 - R(t))^2}{2\hbar\omega} \right) \frac{N_e^0 - N_e(t)}{N_e^0} - \frac{N_e(t)}{\tau_R}$$

Avec $\tau_R = \frac{1}{\gamma_3 N^2}$ pour $N \leq 6, 5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $\tau_R = 6 \text{ ps}$ pour des densités de porteurs excités supérieures (Korfiatis *et al.* [9]).

Et les paramètres :

| constante | valeur |
|------------|--------------------------------------|
| α | 1021 cm^{-1} [45] |
| β | $2.10^{-9} \text{ cm}/W$ [45] |
| γ_3 | $4.10^{-31} \text{ cm}^6.s^{-1}$ [9] |
| N_e^0 | $2.10^{23} \text{ cm}^{-3}$ |

Tableau 5.2 Valeurs des constantes utilisées

L'impulsion est gaussienne temporellement, de largeur à mi-hauteur $\Delta\tau$: soit $I(t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}$ avec $\sigma = \frac{\Delta\tau}{2\sqrt{2\ln(2)}}$.

Pour une fluence de F , cela donne :

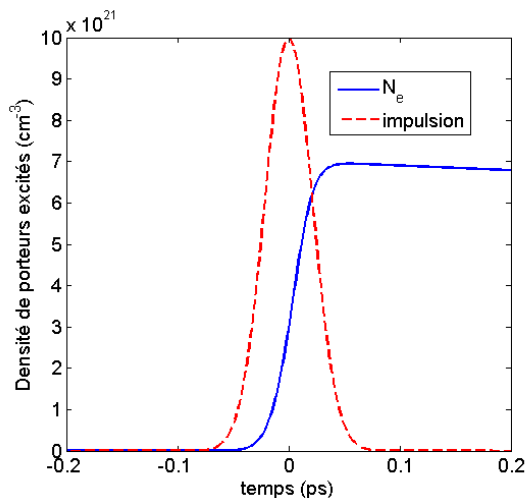
$$\int I_0 e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} dt = F \text{ soit } I_0 = \frac{2\sqrt{\ln(2)}F}{\Delta\tau\sqrt{\pi}}$$

Un modèle de Drude est utilisé pour estimer la constante diélectrique et obtenir la réflexion en fonction du temps. Comme présenté par la suite dans la section 5.1.1, celle-ci peut varier de 32% pour un silicium non-excité, descendre jusqu'à 3% lorsqu'on s'approche de la densité critique et monter bien plus haut pour des excitation encore plus importantes.

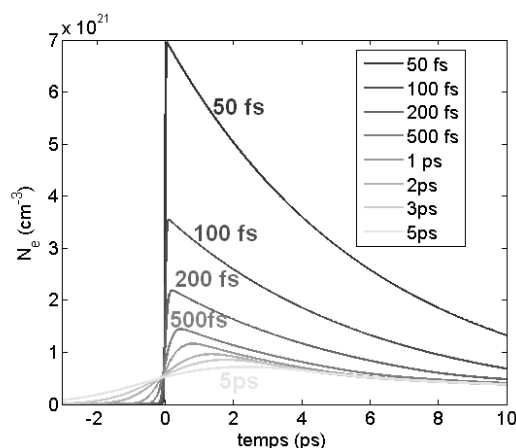
Notez que l'on néglige ici les phénomènes d'ionisation par impact. Des simulations les prenant en compte ont été effectuées, indiquant que leur influence était mineure. Comme cela complexifie grandement la résolution et augmente considérablement le temps de calcul, nous avons préféré les ignorer. (Il faut en effet résoudre de manière couplée l'équation de génération des porteurs libres et celle décrivant l'évolution de l'énergie de ceux-ci.)

Résultats Les résultats obtenus avec ce modèle confirment que l'on ne peut pas négliger l'excitation de porteurs durant la durée de l'impulsion. Pour des fluences de l'ordre de celles utilisées, et des durées de l'ordre de cent femtosecondes, les densités de porteurs excités dépassent facilement les 10^{21} cm^{-3} pendant la durée de l'impulsion. On peut voir sur la figure 5.3(a), que la densité d'électrons excités atteint déjà $5.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ au maximum de l'impulsion.

On remarque que la densité d'électrons excités diminue avec l'augmentation de la durée de l'impulsion. Selon les résultats du modèle de Sipe-Drude présentés plus loin, cela devrait se traduire par des différences de période entre les rides créées par des impulsions de durée différentes. Cependant, nous n'avons pas observé de tendance particulière durant nos expériences



(a) impulsion de 50 fs, 0.4 J.cm^2



(b) Impulsions de 0.4 J.cm^2 , dont la durée varie de 50 fs à 5 ps

Figure 5.3 Simulation de la densité d'électrons excités par une impulsion courte sur du silicium.

de variation de la durée de l'impulsion.

Mais comme nous l'avons précisé, les fluences utilisées pour obtenir des rides à 50 fs et à 5 ps ne sont pas les mêmes, il est donc difficile de comparer les structures obtenues dans ces deux cas.

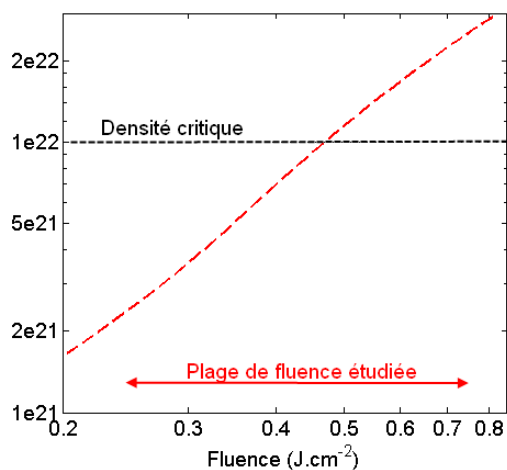


Figure 5.4 Densité de porteurs excités calculée en fonction de la fluence pour une impulsion de 50 fs à 800 nm.

Le résultat du calcul est présenté en figure 5.4. Il indique que pour les fluences utilisées, la densité d'électrons excités sera comprise entre $1,5 \cdot 10^{21} - 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Cependant pour des densités supérieures à la densité critique, on s'attend à ce que l'augmentation soit réduite, comme ce que l'on peut voir sur les données expérimentales de l'article de Sokolowsky-Tinten. (en figure 5.1) Les simulations ont donc été effectuées pour des densités électroniques ne dépassant pas $1,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

5.2 Résultats du modèle

En fixant N_e puis en appliquant le modèle de Sipe au matériau possédant une permittivité diélectrique $\epsilon + \Delta\epsilon_{Drude}$, les résultats obtenus sont quelque peu différents, et varient avec cette densité d'électrons excités N_e . Des images semblables à celles présentées dans la section 2.3.2 représentant l'efficacité de déposition de l'énergie dans l'espace de Fourier sont obtenues.

5.2.1 Influence sur la période des rides

Lorsqu'on trace ces courbes pour $F=0.1$, $S=0.4$ et N_e variant de 0 à 10^{22} cm^{-3} , on se rend compte que l'efficacité de déposition de l'énergie selon un réseau perpendiculaire à la polarisation va augmenter jusqu'à atteindre un maximum vers $N_e = 6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ puis diminuer. Cela explique peut être la page de fluence à respecter pour observer les rides.

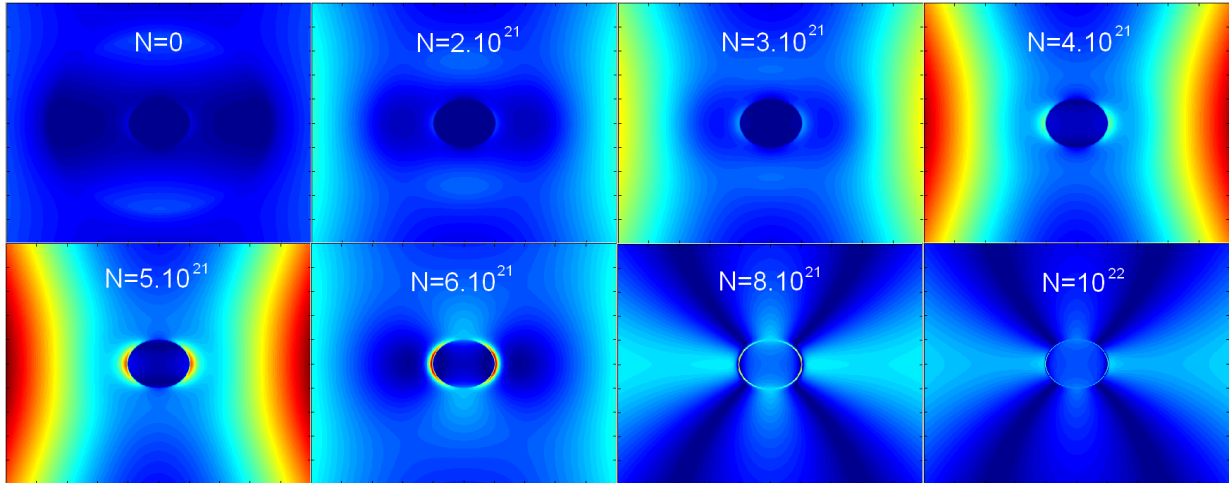


Figure 5.5 Calcul de la fonction $\eta(\vec{k})$, d'efficacité de déposition de l'énergie dans l'espace de Fourier en variant N_e (les différentes figures sont tracées avec la même échelle de couleur).

Pour $N_e = 6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, les pics sont extrêmement bien définis et conduiront donc à l'apparition d'un réseau périodique très net. Si l'on se réfère à la figure 5.4, cela correspond

à des fluences de l'ordre de $0,35 \text{ J.cm}^{-2}$. Expérimentalement, ces fluences sont effectivement celles qui permettent d'observer les plus belles rides, comme on peut le voir en figure 5.6.

Le pic correspondant à ces structures se déplace légèrement, il part d'environ $k=1$ (qui correspond à des structures de 800 nm), et va jusqu'à $k=1.1$ pour $N_e = 4.5.10^{21} \text{ cm}^{-3}$, il sera donc associé à des structures de période 727 nm ($\frac{800}{1.1}$). Le pic revient vers $k=1$ pour des densités plus grandes (voir figure 5.7).

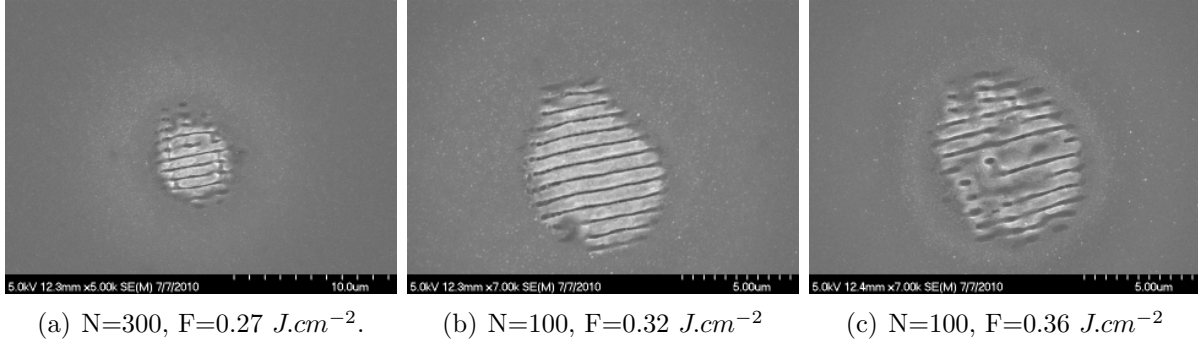


Figure 5.6 Exemple de structures obtenues à différentes fluences, $\tau=50 \text{ fs}$, $f=100 \text{ Hz}$.

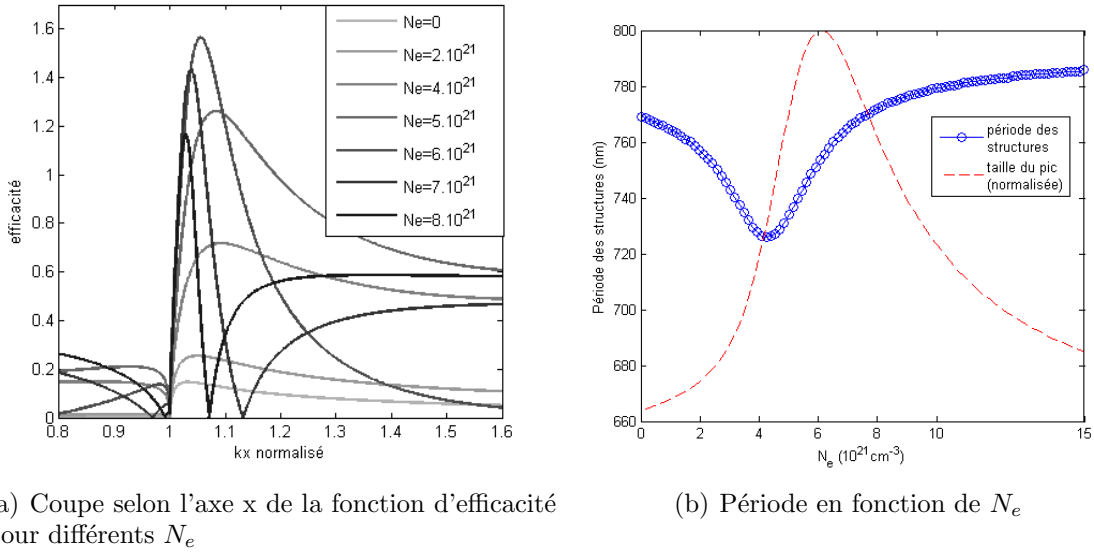


Figure 5.7 Variation du pic de la fonction d'efficacité $\eta(\vec{k})$, calculée en utilisant le modèle de Sipe-Drude pour des densités de porteurs excités allant de 0 à $1,5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$

La période des structures observées va dépendre de N_e , et donc de la fluence utilisée. Cette période sera bien inférieure à la période de la longueur d'onde, comme on peut le voir

sur la figure 5.7. Ces résultats sont semblables à ceux publiés par Bonse (Bonse *et al.* [43]). Cette diminution de la période est cohérente avec les observations expérimentales.

Cependant les périodes observées sont relativement variables, allant de 640 nm à 780 nm. La plage de période déduite de la figure 5.7(b) n'est pas aussi large. De plus les paramètres provoquant les variations observées ne sont pas toujours bien clairs. En effet, si la période des rides ne dépendait que de N_e , on s'attendrait à observer expérimentalement une variation de la période des structures en fonction de la fluence semblable à celle présentée en figure 5.7(b). Après avoir effectué ces expériences, les résultats obtenus étant très peu reproductibles, ils n'ont pas permis de confirmer une telle dépendance en fonction de la fluence. Cela incite à penser que la période possède une dépendance importante selon un autre facteur qui n'est pas précisément contrôlé. Nous discuterons de ce problème en section 5.2.3.

5.2.2 Influence sur la création de structures 2D

Lorsqu'on regarde l'évolution de la coupe de cette fonction d'efficacité selon l'axe y (figure 5.8(a)), on observe un comportement complètement différent. Le pic initial, assez large et situé vers 3.6, va se déplacer vers la gauche pour arriver environ vers 1, et s'affiner considérablement. Ce comportement serait tout à fait cohérent avec l'observation de réseau bi-dimensionnel comportant donc une composante parallèle à la polarisation de période environ λ . Nous avons décrit de telles observations dans la section 4.2.0.2.

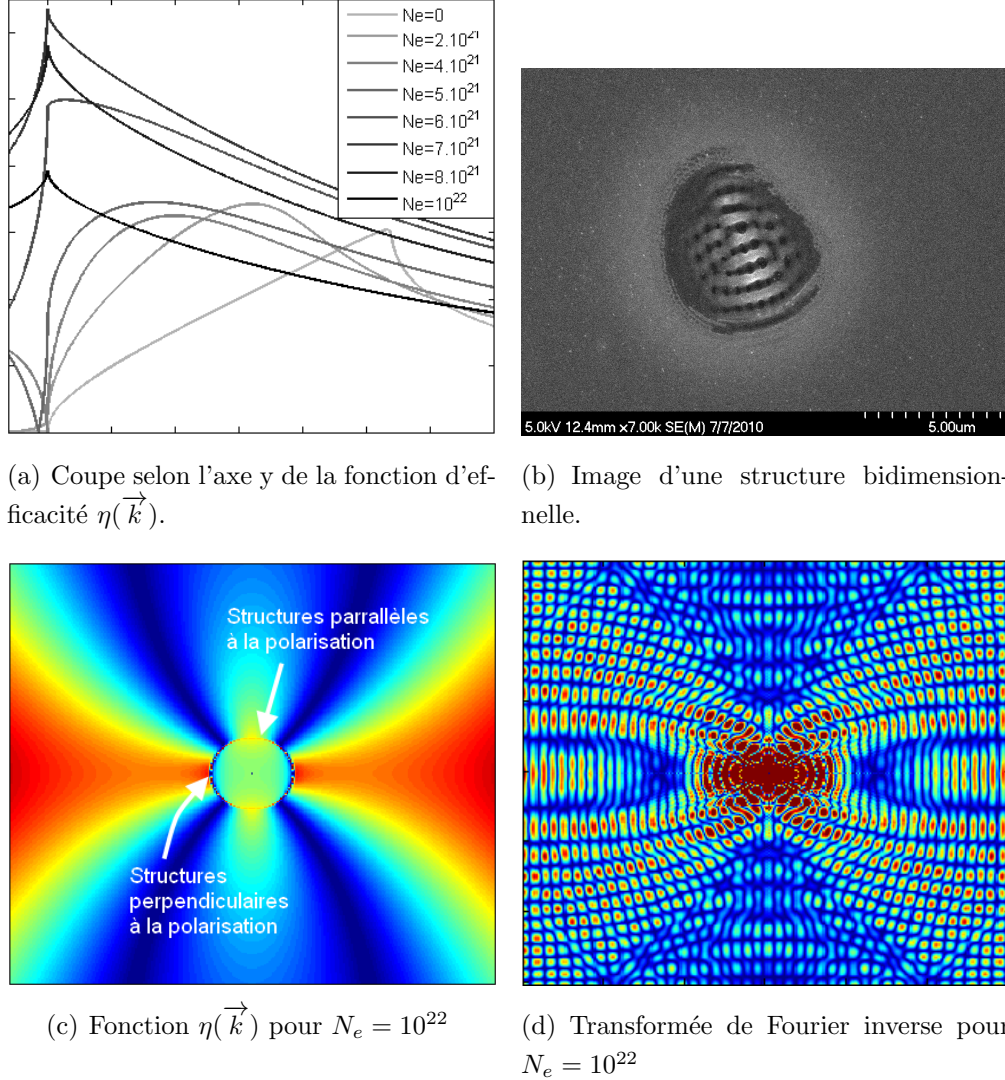


Figure 5.8 Prédiction de structures bi-dimensionnelles dans le modèle de Sipe-Drude

Lorsqu'on effectue la transformée de Fourier inverse de l'image d'efficacité obtenue pour $N_e = 10^{22}$ (figure 5.8(d)), on s'aperçoit que l'observation d'une périodicité à la fois en x et en y correspond tout à fait aux prédictions théoriques du modèle.

5.2.3 Influence de facteurs décrivant la surface

Nous avons expliqué dans la section 2.3.2 que les paramètres F et S, qui décrivent la rugosité de surface n'influent pas sur la position des pics calculés en utilisant le modèle de Sipe. En effet en appliquant le modèle de Sipe au silicium non-excité, nous n'observons pas de déplacement majeur des pics de la fonction d'efficacité. En fait, le facteur F n'influe pas

du tout, et l'effet du facteur S est négligeable. Lorsqu'on varie S de 10^{-3} à 10^3 , on observe une variation de la période prédite de l'ordre de 2 nm. Cette variation est bien trop petite pour que l'on obtienne à une différence observable, comme montré sur la figure 5.9(a), pour $N_e=0$.

Cependant, lorsqu'on change ce facteur dans le cas du modèle de Sipe-Drude avec une densité de porteurs excités non négligeable, nous observons une plus grande dépendance de la période en fonction de ces deux facteurs.

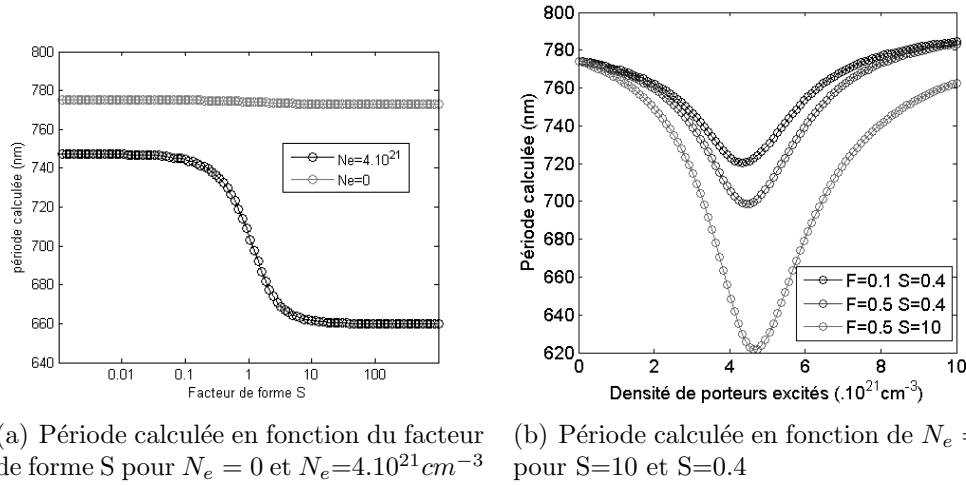


Figure 5.9 Dépendance de la période calculée en fonction du facteur de forme S .

Cette dépendance explique pourquoi il est si difficile d'obtenir des résultats reproductibles en termes de période des structures observées. En effet, il est très difficile de savoir exactement quelle sera la rugosité de la surface, sachant qu'un moindre petit défaut peut totalement changer cette valeur. En supposant que le silicium soit très propre, sa surface devrait consister en de grands plans atomiques et être caractérisée par un facteur S très grand ($l_{trans} \gg L$). Si l'on suppose au contraire que le silicium possède de petits défauts ponctuels en surface, il sera mieux représenté par un S plus petit, de l'ordre de 0.4, comme celui utilisé habituellement dans la littérature. Cela explique bien la diversité des résultats obtenus lors de nos expériences et dans la littérature, qui s'échelonnent de 640 nm à 780 nm pour les impulsions ultra-brèves. En effet, l'incertitude sur le facteur de forme S ajoute une incertitude plus importante sur la période que les variations que l'on cherche à mesurer. On peut remarquer qu'en considérant une densité de porteurs libres variable et un facteur de forme variable, on retrouve bien la plage 640-780 nm observée lors de l'apparition des structures suite à une impulsion ultra-brève. La plupart des auteurs utilisant ce modèle se contentent de réutiliser les paramètres

utilisés par Sipe, soit $S=0.4$ et $F=0.1$. Ces paramètres sont valables pour une certaine forme de rugosité, qui correspond peut être à celle le plus souvent observée. Mais dans le cas d'une plaquette de silicium interagissant avec une impulsion très intense, ceux-ci ne semblent pas bien rendre compte de la réalité physique de la surface.

5.2.4 Influence de facteurs décrivant le gaz électronique

Dans la section 5.1.1, les paramètres décrivant le gaz électronique m_{opt}^* et τ_D ont été choisis en se basant sur le travail de Sokolowsky-Tinten et Linde [44]. Cependant, ce travail n'a pas eu exactement lieu dans les mêmes conditions que nos expériences. Il se peut donc que ces chiffres soient légèrement différents dans notre cas. Des calculs ont donc été effectués afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les prédictions théoriques de notre modèle.

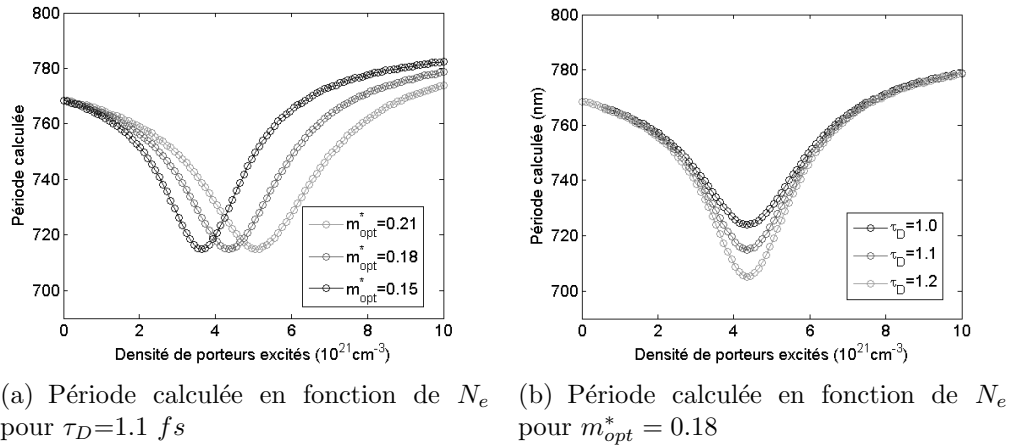


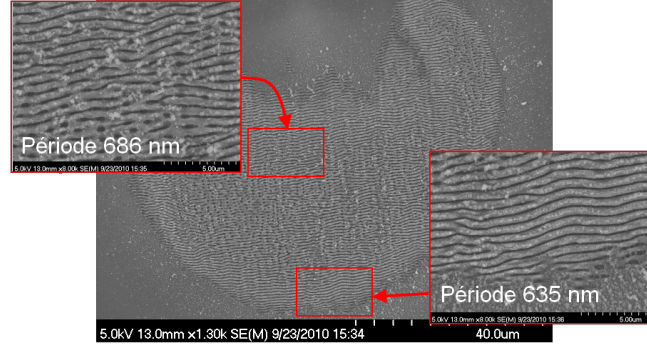
Figure 5.10 Dépendance de la période calculée en fonction des paramètres du gaz d'électron libre.

On peut voir sur la figure 5.10, que ces paramètres ont une influence non négligeable, et que de petites variations de l'ordre de 10% vont affecter les prédictions faites. Cela introduit une autre source d'incertitude dans les prédictions faites à l'aide du modèle. Cependant, on s'attend à des variations relativement faibles de ces paramètres. La valeur de m_{opt}^* que l'on calcule en utilisant les valeurs des masses effectives au repos est de 0,15. Les valeurs reportées pour le temps de Drude sont de l'ordre de 1 fs (D.Hulin et Bok [46]).

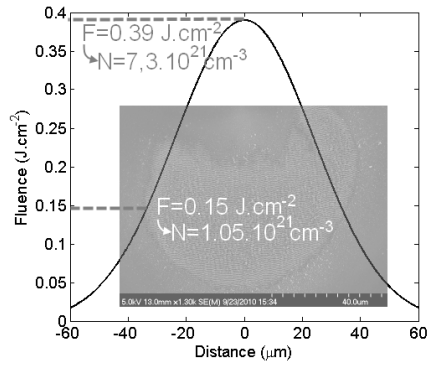
5.3 Diminution de la période suite à l'accumulation d'impulsion

Nous avons observé à la section 4.3 qu'en augmentant le nombre d'impulsions, la période observée diminuait. Mais cela pourrait être dû à l'élargissement de la zone affectée, les rides

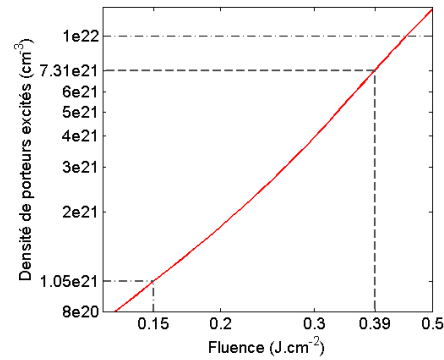
situées en périphérie possédant une période légèrement inférieure. Cela est cohérent avec une périodicité dépendant de la densité d'électrons excités, et donc de la fluence. L'impulsion étant gaussienne spatialement, les structures en périphérie sont irradiées avec des fluences bien inférieures à la fluence au centre.



(a) Densité de porteurs excités en fonction de la fluence.



(b) Densité de porteurs excités en fonction de la fluence.



(c) N_e calculé en fonction de la fluence pour une durée d'impulsion de 1 ps.

Figure 5.11 Densité de porteurs excités en fonction de la fluence pour un spot Gaussien.

Selon le modèle de Sipe-Drude présenté précédemment, cela pourrait conduire à une diminution de la période des impulsions, et donc expliquer partiellement cette baisse observée avec le nombre d'impulsions.

Cependant, il semble que la période des structures centrales soit aussi affectée. Notre modèle ne fonctionnant pas pour plusieurs impulsions, il ne nous permet donc pas d'expliquer cela. Selon Huang (Huang *et al.* [1]), il s'agirait d'un effet de couplage du plasmon de surface avec le réseau précédemment formé.

5.4 Influence de la durée d'impulsion sur le seuil de modification

Nous avons observé à la section 4.4.1, que les seuils d'ablation et de modification dépendaient de la durée de l'impulsion. Cependant, cette variation est bien plus faible que celle en $\sqrt{\tau}$ normalement observée pour des durées d'impulsion plus grandes. Pour des durées supérieures à la dizaine de picosecondes, la conduction de la chaleur par diffusion thermique mène à cette variation du seuil d'ablation en $\sqrt{\tau}$ ([47]).

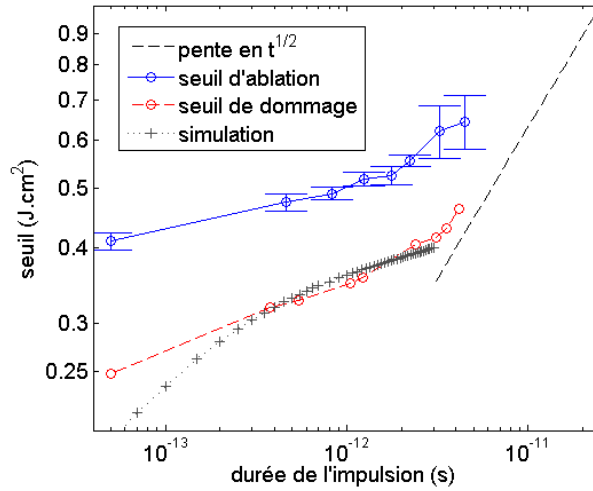


Figure 5.12 Seuil d'ablation et seuil de dommage en fonction de la durée de l'impulsion. En noir, on peut voir une droite de pente 1/2, qui correspond à la pente que devrait avoir la courbe pour des durées plus grandes. En gris, une simulation effectuée en estimant l'énergie déposée.

Cette dépendance peut être expliquée par l'augmentation de l'absorption multi-photonique, beaucoup plus efficace pour les impulsions courtes. (le coefficient de photoionisation varie en I^2 pour l'absorption à 2 photons) En effet, le terme de photoionisation correspondant à l'absorption deux photons devient de l'ordre de l'absorption linéaire pour les intensités utilisées. Par exemple, pour une impulsion de 100 fs, de fluence pic 0.4 J.cm^{-2} , $I_{max} \simeq 4.10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$, et les coefficients de photo-ionisation correspondant sont :

$$\sigma_1 = \frac{\alpha I}{\hbar \omega} = 1,6.10^{34} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \text{ pour 1 photon et } \sigma_2 = \frac{\beta I^2}{2\hbar \omega} = 6,4.10^{34} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \text{ pour 2 photons.}$$

Les valeurs des constantes et calculs permettant d'obtenir ces taux sont présentés plus loin.

Pour l'absorption linéaire, le terme de photoionisation σ_1 est proportionnel à I , donc à $\frac{1}{\tau}$, le nombre d'électrons absorbant un photon durant l'impulsion sera ainsi proportionnel à $\sigma_1 \tau$. La durée de l'impulsion n'aura donc pas d'influence sur l'énergie déposée de cette façon. Cependant, à cause de sa dépendance non-linéaire en I , l'énergie totale déposée par l'absorption deux photons dépendra de la durée de l'impulsion. De même, l'absorption par Bremsstrahlung inverse, qui est de la forme $\delta N_e I$, possède une dépendance non-linéaire en I , car N_e dépend de I . Ceci explique pourquoi on peut observer sur la figure 5.12 que les impulsions plus courtes restent plus efficaces pour déposer de l'énergie et ablater le matériau.

La pente observée sur la figure 5.12 pour le seuil de dommage est de 0,134. Afin de comprendre cette variation en fonction de la durée d'impulsion, une simulation a été effectuée pour obtenir l'énergie déposée par l'impulsion dans le matériau.

Calcul de l'énergie déposée par l'impulsion Afin de mieux comprendre la figure 5.12 présentant les seuils de dommage et d'ablation en fonction de la durée d'impulsion, nous avons estimé la quantité d'énergie déposée par l'impulsion lors de l'irradiation.

Pour cela, il faut résoudre l'équation de génération des porteurs présentée à la section 5.1.2, tout en calculant l'énergie absorbée par le matériau. Celle-ci provient de l'absorption linéaire, et de l'absorption à deux-photons, mais aussi de l'absorption d'énergie par effet Bremsstrahlung inverse. Les autres phénomènes (recombinaison Auger, ionisation par impact, relaxation électron-phonons) sont des phénomènes interne au matériau et n'apporte ni ne retire d'énergie. Nous négligeons ici la perte d'énergie par luminescence. L'équation d'évolution de l'énergie déposée s'écrit donc :

$$\frac{\partial E_{dpose}}{\partial t} = E_{photo} + E_{Brem}$$

$$\text{soit } \frac{\partial E_{dpose}}{\partial t} = (\alpha I(t)(1 - R(t)) + \beta I^2(t)(1 - R(t))^2) \frac{N_e^0 - N(t)}{N_e^0} + \theta N_e(t) I(t)$$

Avec θ le coefficient d'absorption des porteurs libres que l'on prendra à $5.10 - 22 \text{ cm}^2$ (Choi *et al.* [45]). On peut voir sur la figure 5.13 que la quantité d'énergie déposée diminue avec l'augmentation du temps d'impulsion. Afin de pouvoir comparer nos calculs avec les résultats expérimentaux, la quantité d'énergie déposée nécessaire pour atteindre le seuil de modification a été évaluée à l'aide de ceux-ci. Pour une durée de $\tau=400 \text{ fs}$, le seuil de modification vaut environ $F=0.32 \text{ J.cm}^{-2}$, l'énergie déposée correspondante sera de : $E_{dpose} = 1347 \text{ J.cm}^{-3}$ (on peut estimer la pénétration dans le matériau par $\frac{F}{E_{dpose}} = 2.37 \text{ }\mu\text{m}$). Nous calculons ensuite pour différentes durées le seuil de fluence auquel nous atteignons celle-ci. On peut observer

la comparaison entre ce résultat et les résultats expérimentaux est faite sur la figure 5.12.

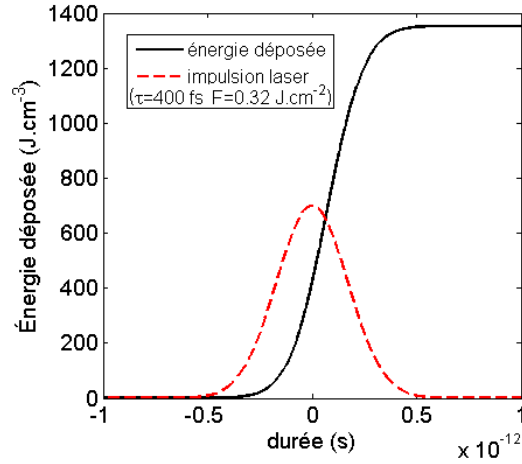


Figure 5.13 Calcul de l'énergie déposée, impulsion de $\tau = 400 \text{ fs}$, $F=0.32 \text{ J.cm}^2$.

La courbe obtenue n'est pas tout à fait semblable aux données expérimentales, mais sa pente est plus proche de celles-ci que la variation en $\sqrt{\tau}$.

5.5 Structures parallèles à la polarisation

Les structures parallèles à la polarisation, observées à la section 4.6, sont plus délicates à expliquer. Il semblerait qu'elles résultent de l'interaction entre deux ondes de surface plutôt qu'entre l'interaction entre l'impulsion incidente et une onde de surface.

En effet, elles se développent parallèles à la polarisation avec une période de l'ordre de $1.5 \mu\text{m}$. Aucune structure de ce type n'est prévue par le modèle ci-dessus. Ces dernières n'apparaissent qu'après une série d'impulsions. Il est possible qu'il soit nécessaire de modifier la surface pour les voir apparaître, ce qui explique pourquoi le modèle de Sipe-Drude ne les prédit pas.

On peut voir sur la figure 5.14, que le réseau résultant de l'interaction entre deux ondes de surface dont les vecteurs d'onde font un angle θ possède une période :

$$\Lambda = \frac{l_{vert}}{2} \cdot \frac{1}{\tan(\frac{\theta}{2})} \text{ avec } l_{vert} = \frac{\lambda}{\cos(\frac{\theta}{2})}$$

soit :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin(\frac{\theta}{2})}$$

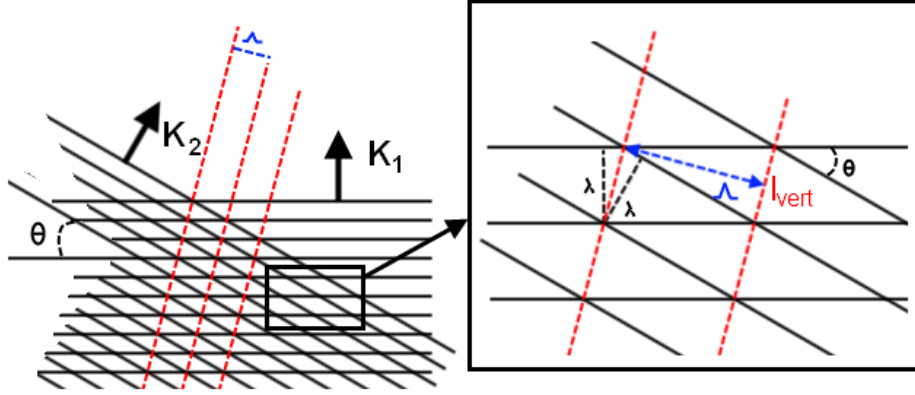


Figure 5.14 Interaction entre deux ondes de surface se propageant selon des directions faisant un angle θ .

Pour obtenir $\Lambda = 1.5 \mu m$, il faut $\theta \sim 27^\circ$. Pour λ , il faut prendre la longueur d'onde de l'onde se propageant en surface, on a vu dans notre cas, que celle-ci était légèrement inférieure à $\lambda_{inc} = 800 nm$ et sera plus proche de $700 nm$. Pour que le réseau observé soit bien parallèle à la polarisation, il faut donc que les deux ondes de surfaces fassent respectivement un angle de $\pm 13.5^\circ$ avec celle-ci.

5.6 Fabrication dans les milieux liquides

Les structures observées dans les milieux liquides ne sont pas complètement comprises et les explications quant à leurs origines ne sont pas totalement satisfaisantes. Les différents auteurs sur le sujet expliquent leurs existences comme résultantes de phénomènes d'auto-assemblage à la surface du silicium (Voir section 2.2.2.4). Cependant il manque une explication quant à leurs orientations et leurs périodicités.

Celles-ci pourraient résulter d'un phénomène d'interférence semblable à celui assurant la formation des LFS. En effet, si l'on considère un faisceau doublé à $400 nm$ ainsi que l'interaction entre une onde incidente à $400 nm$ et une onde de surface se propageant dans le matériau avec un vecteur d'onde $\frac{\lambda}{n}$, on obtient une périodicité proche de celle mesurée expérimentalement. Si une partie du faisceau est doublé et si la polarisation de cette partie doublée est perpendiculaire à la polarisation du faisceau initial, cela pourrait expliquer les structures observées. En effet, les pics correspondant à l'onde se propageant dans le matériau vont donner un réseau de période $\frac{\lambda}{n} = \frac{400}{n_{400}}$.

Cependant, en utilisant le modèle de Sipe-Drude pour une onde à $400 nm$ arrivant sur du silicium il faudrait atteindre une densité électronique de $1,5 \cdot 10^{22}$ à $2 \cdot 10^{22} cm^{-3}$ pour obtenir

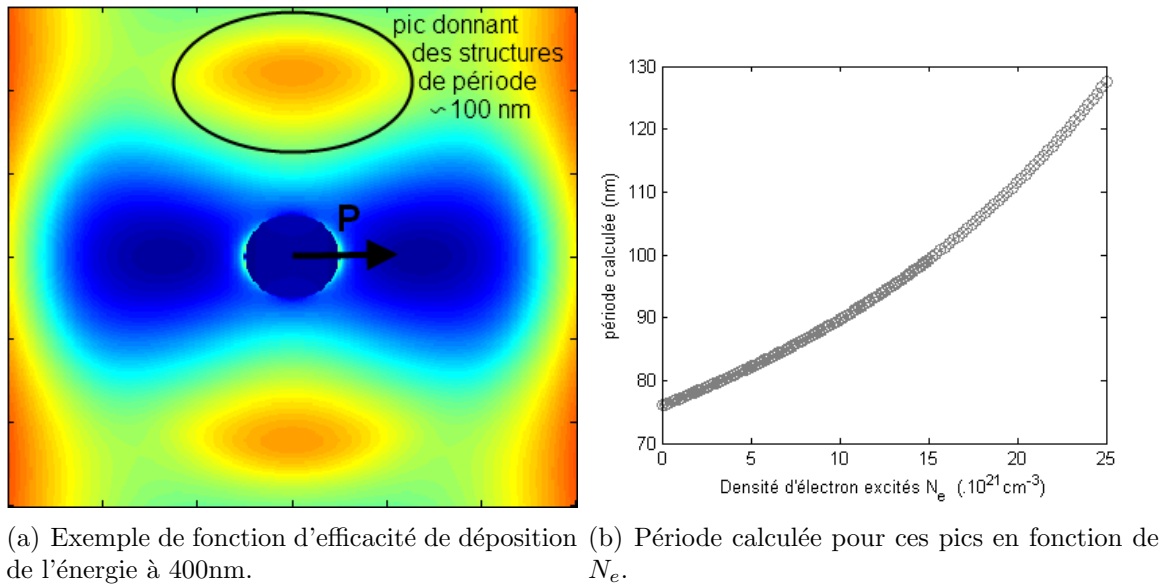


Figure 5.15 Utilisation du modèle de Sipe-Drude à 400 nm pour prévoir les HFS.

une période d'environ 100 nm semblable à celle observée. Ce chiffre est relativement élevé sachant que ces structures sont observées à très basse fluence. Cependant, nous ne pouvons pas totalement nous baser sur les résultats fournis par le modèle de Sipe pour expliquer ces structures, car elles n'apparaissent qu'après une grande accumulation d'impulsions. Une comparaison qualitative entre les structures observées et nos calculs est donc impossible.

Il y a tout de même quelques points en faveur de cette explication :

- Le doublage de fréquence étant beaucoup plus efficace avec des impulsions courtes, cela serait donc cohérent avec les observations selon lesquelles la durée d'impulsion doit être courte pour observer des HFS.

- De plus, la génération de seconde harmonique à une interface sera différente en fonction des deux milieux en contact. Cela expliquerait pourquoi dans certains cas elles sont observées et dans d'autre non. Par exemple, pour le silicium, il y a sûrement plus de génération de seconde harmonique à l'interface silicium-eau qu'à l'interface silicium-air.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Des résultats expérimentaux correspondant à la génération spontanée de structures périodiques lors de l'interaction entre un laser femtoseconde et un échantillon de silicium ont été présentés dans ce mémoire. Nous avons effectué ces expériences en variant un nombre de paramètres clés, à savoir : Le nombre d'impulsions, la fluence, la durée de l'impulsion et le milieu environnant.

On a pu observer l'apparition de structures basses fréquence lors de l'irradiation dans l'air avec une fluence proche du seuil d'ablation. La plage de fluence sur laquelle nous observons ces rides a été caractérisée. Ces structures se développent en réseaux perpendiculaires à la polarisation. Le fait de balayer la surface avec le faisceau va les étendre de manière cohérente. Nous avons ainsi pu créer de tels réseaux sur des surfaces macroscopiques (quelques mm^2).

La nécessité d'augmenter le nombre d'impulsions afin d'observer ces structures lorsqu'on diminue la fluence nous a incité à introduire le concept de seuil de dommage. L'étude de l'évolution de ce seuil de dommage, ainsi que du seuil d'ablation en fonction de la durée d'impulsion a aussi été réalisée, nous indiquant une variation de ces seuils bien inférieure à la variation en $\sqrt{\tau}$ reportée pour des durées plus importantes.

L'apparition de structures bi-dimensionnelle dans certaines conditions d'irradiation à aussi été rapportée.

Une étude des LIPSS apparaissant en milieu liquide a été réalisée. Nous observons l'apparition de structures basses fréquence dans l'eau et l'acétone. Des structures haute fréquence ont aussi été observées dans ces deux milieux après un grand nombre d'irradiation à faible fluence.

Enfin, lors de l'utilisation de fluences supérieures à $0.45 J.cm^{-2}$, des dunes poussant sous les structures basses fréquence ont pu être observées. Ces dunes s'étendent parallèles à la polarisation de l'onde incidente, soit perpendiculaires aux structures basses fréquence. La superposition de ces deux structures forme donc un réseau de trous sur la surface de l'échantillon. Lors du balayage selon une ligne, ces structures se sont montrées relativement régulières. C'est pourquoi nous avons essayé de les produire sur plus grande surface comme dans le cas des "rides classiques", cependant les résultats obtenus sont trop irréguliers pour être intéressants.

Modèle de Sipe-Drude Les résultats obtenus ont ensuite été interprétés en utilisant le modèle de Sipe-Drude qui permet de prendre en compte la nature extrêmement intense de l'interaction avec l'impulsion ultra-brève. Ce modèle consiste à appliquer le modèle de Sipe à un matériau dont la constante diélectrique a été modifiée par un terme de Drude afin de prendre en compte l'effet du gaz électronique excité durant l'impulsion.

Ce modèle explique bien les périodes observées qui sont plus faibles que la longueur d'onde du laser, ainsi que les variations que l'on peut obtenir dans les résultats d'un échantillon à l'autre. Selon nos calculs, ces variations sont principalement causées par une rugosité de surface mal contrôlée. Il prévoit aussi l'apparition de structures bidimensionnelles dans certaines conditions, structures que nous avons observées. Ce modèle permet aussi de comprendre la variation spatiale de la période des structures lors de l'irradiation par un spot gaussien de taille importante.

Cela nous incite à penser que ce modèle est plus adapté à traiter le cas de l'interaction avec une impulsion ultra-courte que le modèle classique de Sipe, Et que les phénomènes d'excitation du gaz électronique qui ont lieu pendant la durée même de l'impulsion ne peuvent être négligés.

6.2 Limitations de la solution proposée

Cependant, certains résultats restent difficiles à expliquer dans le cadre de ce modèle. C'est le cas des structures parallèles à la polarisation de période 1.1-2 μm observées lors de l'irradiation à plus haute fluence. Ces structures résultent certainement de l'interaction entre deux ondes de surface se propageant avec un certain angle. Cependant les phénomènes menant à la création de ces deux ondes restent mystérieux.

Pour ce qui est des structures haute fréquence observées lors de l'irradiation dans l'eau, l'explication courante consistant en phénomènes d'auto-assemblage ne nous suffisait pas. C'est pourquoi nous avons essayé de proposer une hypothèse basée sur la création d'un faisceau doublé. Cependant, cette explication ne se fonde pas sur des mesures tangibles et reste très hypothétique.

6.3 Améliorations futures

Une étude de la variation de la période observée avec différents échantillons, préparés avec des rugosité de surface contrôlées et différentes pourrait être intéressante pour confirmer l'importance de celle-ci lors de l'interaction avec une impulsion ultra-brève. Le modèle prévoit en effet une variation de la période relativement importante avec différentes rugosités de surface.

Il pourrait également être intéressant d'effectuer des expériences permettant d'obtenir la quantité d'énergie doublée à l'interface air-silicium et eau-silicium, ainsi que la polarisation de cette onde doublée. Cela nous permettrait de savoir si le mécanisme proposé pour l'apparition de structures haute fréquence lors de l'irradiation dans l'eau est réaliste.

RÉFÉRENCES

- [1] HUANG, M., ZHAO, F., CHENG, Y., XU, N. et XU, Z. (2009). Origin of laser-induced near-subwavelength ripples : interference between surface plasmons and incident laser. *ACS nano*, 3, 4062–70.
- [2] LE HARZIC, R., SCHUCK, H., SAUER, D., ANHUT, T., RIEMANN, I. et KÖNIG, K. (2005). Sub-100 nm nanostructuring of silicon by ultrashort laser pulses. *Appl. Phys. A*, 70, 383.
- [3] BOROWIEC, A. et HAUGEN, H. K. (2003). Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, 82, 4462.
- [4] BALTUSKA, P. et WEIRSMAN (1999). *J. Quant. Electron.*, 35, 459–478.
- [5] SIPE, J., YOUNG, J., PRESTON, J. et VAN DRIEL, H. (1983). Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*, 27, 1141–1154.
- [6] CHELIKOWSKY, J. et COHEN, M. (1974). Electronic structure of silicon. *Physical Review B*.
- [7] ASHCROFT, N. et MERMIN, N. (1976). *Solid State Physics*. Brooks Cole.
- [8] GREEN, M. et KEEVERS (1995). Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics*, 3, 189–192.
- [9] KORFIATIS, D. P., THOMA, K.-A. T. et VARDAXOGLOU, J. C. (2007). Conditions for femtosecond laser melting of silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40, 6803–6808.
- [10] SOKOLOWSKI-TINTEN, K., BIALKOWSKI, J. et LINDE, D. V. D. (1995). Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors. *Physical Review B*.
- [11] BIRNBAUM, M. (1965). Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers. *J. Appl. Phys.*, 36, 3688–3689.
- [12] EMMONY, D., HOWSON, R. et WILLIS, L. (1973). Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm . *Applied Physics Letters*, 23, 598.
- [13] FAUCHET, P. M. (1982). Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination. *Applied Physics Letters*, 40, 824.
- [14] REIF, J., COSTACHE, F., HENYK, M. et PANDELOV, S. (2002). Ripples revisited : non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics. *Applied Surface Science*, 197-198, 891–895.

- [15] DAS, S., DUFFT, D., ROSENFELD, A., BONSE, J., BOCK, M. et GRUNWALD, R. (2009). Femtosecond-laser-induced quasiperiodic nanostructures on TiO₂ surfaces. *Journal of Applied Physics*, 105, 084912–084912.
- [16] WU, Q., MA, Y., FANG, R., LIAO, Y., YU, Q., CHEN, X. et WANG, K. (2003). Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film. *Applied Physics Letters*, 82, 1703–1705.
- [17] SHINODA, M., GATTASS, R. et MAZUR, E. (2009). Femtosecond laser-induced formation of nanometer-width grooves on synthetic single-crystal diamond surfaces. *Journal of Applied Physics*, 1–4.
- [18] DUMITRU, G., ROMANO, V., WEBER, H., SENTIS, M. et MARINE, W. (2002). Femtosecond ablation of ultrahard materials. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 74, 729–739.
- [19] YANG, W., BRICCHI, E., KAZANSKY, P. G., BOVATSEK, J. et ARAI, A. Y. (2006). Self-assembled periodic sub-wavelength structures by femtosecond laser direct writing. *Optics express*, 14, 10117–24.
- [20] SIEGRIST, M., KAECH, G. et KNEUBTIHL, F. K. (1973). Applied Physics Formation of a Periodic Wave Structure on the Dry Surface of a Solid by TEA-CO₂-Laser Pulses. *Solid State Physics*, 1–2.
- [21] KEILMANN, F. et BAI, Y. H. (1982). in *Proceedings of the CLEO Conference, Phoenix (unpublished)*. Report No. WK5; Appl. Phys. A 29, 9 (1982).
- [22] ISENER, N. R. (1977). CO₂ laser-produced ripple patterns on NiP surfaces. *Applied Physics Letters*, 31, 148.
- [23] JAIN, A. K., KULKARNI, V. N., SEED, D. K. et UPPAL, J. S. (1981). Periodic surface ripples in laser-treated aluminum and their use to determine absorbed power. *Communications*, 52, 4882–4884.
- [24] VOROBYEV, A. Y., MAKIN, V. S. et GUO, C. (2007). Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals. *Journal of Applied Physics*, 101, 034903.
- [25] QI, L., NISHII, K. et NAMBA, Y. (2009). Regular subwavelength surface structures induced by femtosecond laser pulses on stainless steel. *Optics letters*, 34, 1846–8.
- [26] BONSE, J., BAUDACH, S., KRUGER, J., KAUTEK, W. et LENZNER, M. (2002). Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 74, 19–25.

- [27] CRAWFORD, T. et HAUGEN, H. (2007). Sub-wavelength surface structures on silicon irradiated by femtosecond laser pulses at 1300 and 2100nm wavelengths. *Applied Surface Science*, 253, 4970–4977.
- [28] COSTACHE, F., KOUTEVA-ARGUIROVA, S. et REIF, J. (2004). Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si : surface nanostructures and phase transformation. *Applied Physics A*, 79, 1429–1432.
- [29] ORON, M. et SØRENSEN, G. (1979). New experimental evidence of the periodic surface structure in laser annealing. *Applied Physics Letters*, 35, 782.
- [30] BONSE, J., MUNZ, M. et STURM, H. (2005). Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 97, 013538.
- [31] HSU, E. M., CRAWFORD, T. H. R., TIEDJE, H. F. et HAUGEN, H. K. (2007). Periodic Surface Structures on Gallium Phosphide after Irradiation with 150 fs-7 ns laser pulses at 800 nm. *Appl. Phys. Lett*, 91, 111102.
- [32] JIA, T., CHEN, H., HUANG, M., ZHAO, F., QIU, J., LI, R., XU, Z., HE, X., ZHANG, J. et KURODA, H. (2005). Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses. *Physical Review B*, 72, 1–4.
- [33] HUANG, M., ZHAO, F., CHENG, Y., XU, N. et XU, Z. (2008). Large area uniform nanostructures fabricated by direct femtosecond laser ablation. *Optics Express*, 16, 19354–19365.
- [34] GUOSHENG, Z., FAUCHET, P. et SIEGMAN, A. (1982). Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination. *Physical Review B*, 26, 5366–5381.
- [35] DAMINELLI, G., KRÜGER, J. et KAUTEK, W. (2004). Femtosecond laser interaction with silicon under water confinement. *Thin Solid Films*, 467, 334–341.
- [36] SIPE, J., YOUNG, J., PRESTON, J. et DRIEL, H. V. (1983). Laser-induced periodic surface structure. II Experiment.
- [37] LIU, J. M. (1982). Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics letters*, 7, 196–8.
- [38] BESNER, S., DEGORCE, J., KABASHIN, A. et MEUNIER, M. (2005). Influence of ambient medium on femtosecond laser processing of silicon. *Applied Surface Science*, 247, 163–168.
- [39] WANG, C., HUO, H., JOHNSON, M., SHEN, M. et MAZUR, E. (2010). The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations. *Nanotechnology*, 21, 75304.

- [40] MARTSINOVSKY, G. A., SHANDYBINA, G. D., DEMENTEVA, Y. S., DYUKIN, R. V., ZABOTNOV, S. V., GOLOVAN, L. A. et KASHKAROV, P. K. (2009). Generation of surface electromagnetic waves in semiconductors under the action of femtosecond laser pulses. *Semiconductors*, 43, 1298–1304.
- [41] LI, J. M. et XU, J. T. (2009). Self-Organized Nanostructure by a Femtosecond Laser on Silicon. *Laser Physics*, 19, 121–124.
- [42] GUILLERMIN, M., GARRELIE, F., SANNER, N., AUDOUARD, E. et SODER, H. (2007). Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation. *Applied Surface Science*, 253, 8075–8079.
- [43] BONSE, J., ROSENFELD, A. et KRUGER, J. (2009). On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 106, 104910.
- [44] SOKOLOWSKY-TINTEN, K. et LINDE, D. V. D. (2000). Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. *Physical Review B*, 61, 2643–2650.
- [45] CHOI, T. Y., GRIGOROPOULOS et COSTAS (2002). Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 92, 4918–4925.
- [46] D.HULIN, M. C. et BOK, J. (1984). Energy transfert during silicon irradiation by femtosecond laser pulse. *Physical review letters*, 52.
- [47] GAMALY, E. G., RODE, A. V., LUTHER-DAVIES, B. et TIKHONCHUK, V. T. (2002). Ablation of solids by femtosecond lasers : Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Physics of Plasmas*, 9, 949.
- [48] TREBINO, R. (2000). *Frequency-resolved optical gating : The measurement of ultrashort laser pulses*. Kluwer Academic Publishers.

ANNEXE A

Mesure temporelle de l'impulsion, méthode FROG

Comme mentionné dans la section 3.1.1, la trace d'autocorrélation ne porte pas suffisamment d'informations pour permettre de retrouver le profil temporel du faisceau laser. Une méthode a été développée, vers 1995 par le groupe de Rick Trebino pour palier à ce problème ([48]).

Principe Elle repose principalement sur un théorème mathématique, qui assure l'unicité de la solution au problème : Trouver $E(t)$ tel que

$$I_{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)E(t - \tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2$$

En prenant une mesure à la fois temporelle et spectrale, suffisamment d'informations sur l'impulsion sont obtenues pour pouvoir la reconstituer. L'équipe de Rick Trebino a donc conçu un algorithme convergent vers cette solution. On notera que pour le système GRENOUILLE(Swampoptics®), l'algorithme est extrêmement efficace et la convergence se fait en temps réel en moins d'une demi-seconde.

Montage Le principe est donc d'obtenir une trace d'autocorrélation résolue spectralement. Pour cela, il suffit de reprendre un montage d'autocorrélation classique en ajoutant un spectromètre à la fin.

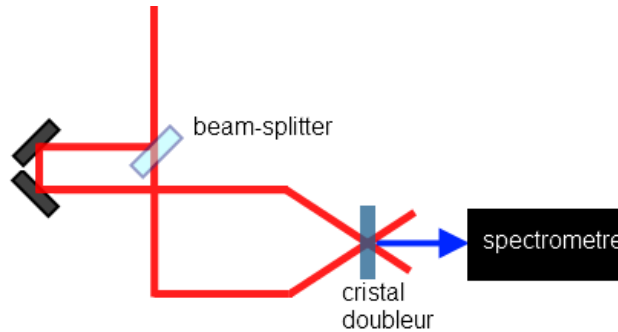


Figure A.1 Exemple d'un montage FROG SHG

La figure précédente montre le montage FROG utilisant la génération de seconde har-

monique. Il existe d'autres configurations pour faire une mesure FROG, chacune avec ses avantages et ses inconvénients. On peut citer par exemple les montages utilisant la génération de troisième harmonique, ou en utilisant deux faisceaux de polarisation différente.

Le principal inconvénient du montage utilisant la génération de seconde harmonique est qu'il ne permet pas d'avoir le sens du signal temporellement. C'est à dire que les signaux $E(t)$ et $E(-t)$ seront tous les deux solutions du problème, il est donc impossible de déterminer lequel correspond à notre signal.

Dans la pratique, ce problème n'est pas très gênant, et la simplicité du montage utilisant la génération de seconde harmonique est appréciable. Le système GRENOUILLE utilisé repose sur la technique FROG utilisant la seconde harmonique.

Exemple de trace Frog

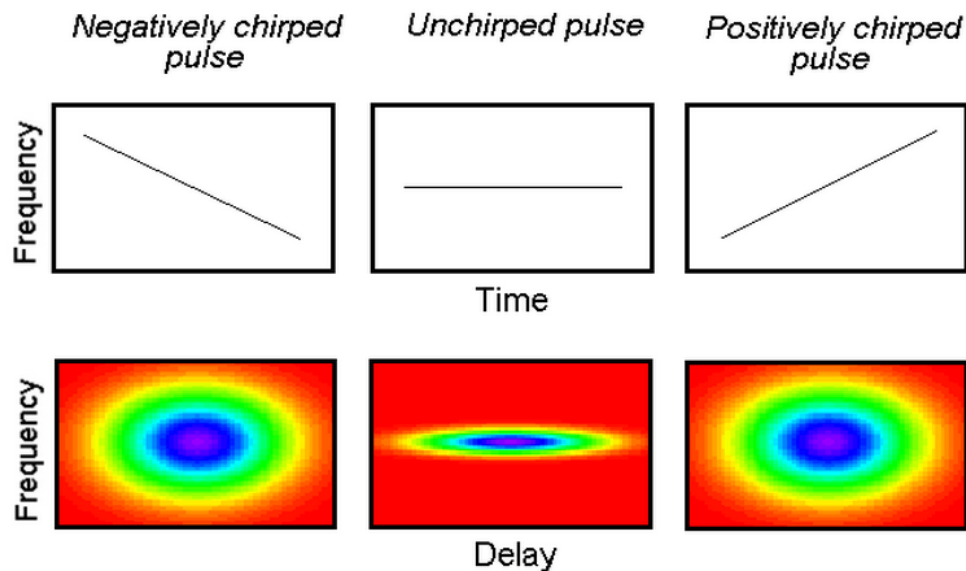


Figure A.2 Trace de FROG SHG pour des impulsions avec une dérive de fréquence. Les traces doivent être symétriques, et donc la direction du temps n'est pas déterminée. (image tirée du site de R.Trebino <http://www.physics.gatech.edu/gcuo>)

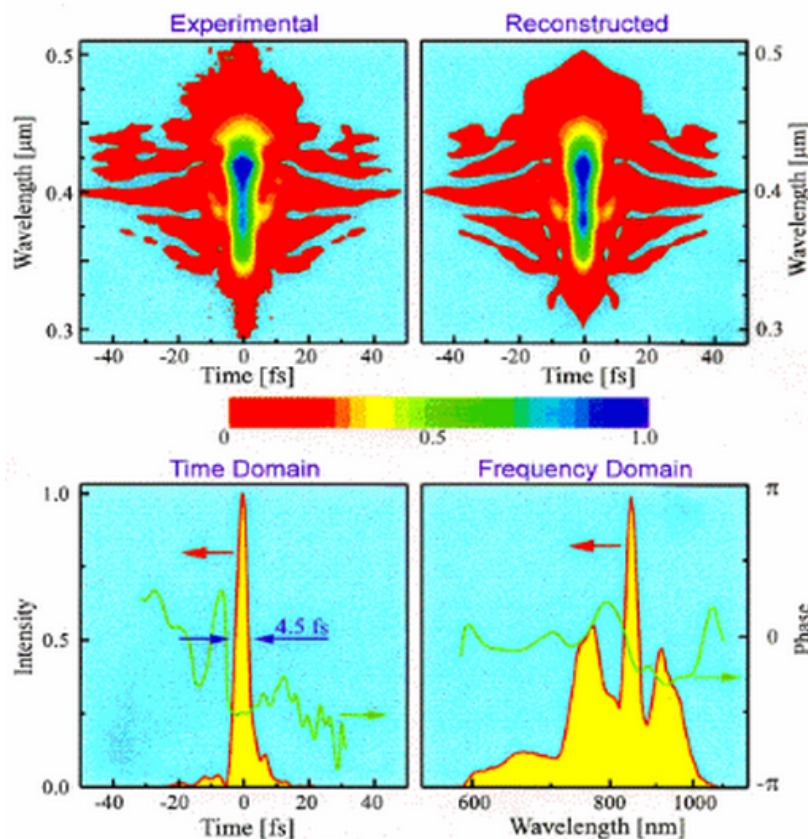
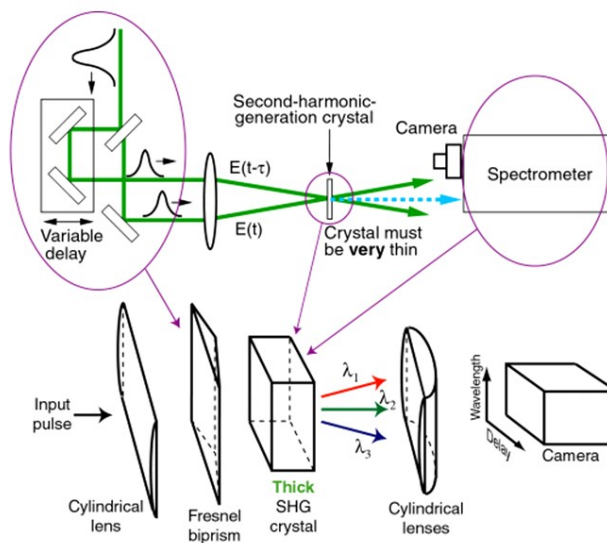


Figure A.3 Mesure d'une impulsion de 4.5 fs en utilisant la méthode FROG SHG. [4]

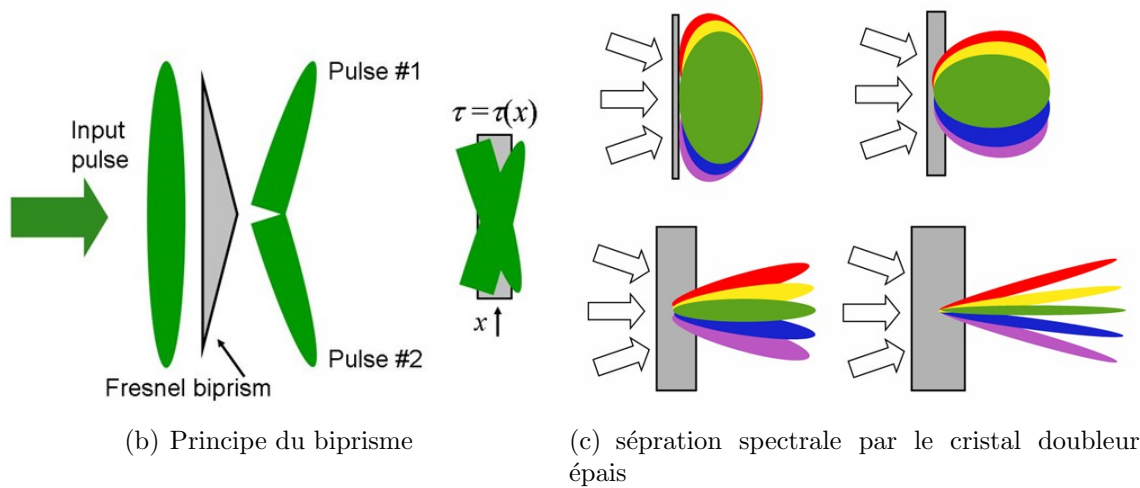
GRENOUILLE Le GRENOUILLE est un montage optique compact permettant de faire des mesures de type FROG. Son design le rend extrêmement facile à aligner et permet de se passer de table à délai et de spectromètre. Ainsi, l'appareil prend très peu de place sur la table optique et peut être déplacé à volonté. (Dimensions 33 cm x 7.5 cm x 16.5 cm)

Le délai est réalisé à l'aide du biprisme de Fresnel montré à la figure A.4(b). Les deux parties de l'impulsion se superposent avec un angle, donnant localement l'équivalent d'un délai. Pour s'affranchir du spectromètre, les ingénieurs de Swampoptics utilisent un cristal doubleur très large. La condition d'accord de phase devenant critique, les différentes longueurs d'onde vont être séparées angulairement, la séparation spectrale recherchée va donc s'effectuer naturellement. (voir figure A.4(c))

Cependant, cet appareil ne peut mesurer que des impulsions situées dans une plage finie de durée. Comme notre système est calibré pour la plage 20-200 fs, un montage d'auto corrélation est utilisé pour estimer la durée des impulsions plus longues.



(a) Design de la GRENOUILLE



(b) Principe du biprisme

(c) séparation spectrale par le cristal doubleur épais

Figure A.4 Principes permettant de remplacer la ligne à délai et le spectromètre (image tirée du site de R.Trebino <http://www.physics.gatech.edu/gcuo>)