

Titre: Mécanismes d'ablation du silicium par laser ultrarapide amplifié par
Title: des nanostructures plasmoniques

Auteur: Alexandre Robitaille
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Robitaille, A. (2012). Mécanismes d'ablation du silicium par laser ultrarapide
Citation: amplifié par des nanostructures plasmoniques [Mémoire de maîtrise, École
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/987/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/987/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Michel Meunier
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MÉCANISMES D'ABLATION DU SILICIUM PAR LASER ULTRARAPIDE
AMPLIFIÉ PAR DES NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES

ALEXANDRE ROBITAILLE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
DÉCEMBRE 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MÉCANISMES D'ABLATION DU SILICIUM PAR LASER ULTRARAPIDE AMPLIFIÉ
PAR DES NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES

présenté par : ROBITAILLE Alexandre

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

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

M. MASUT Remo A., Ph.D., président

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

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, merci à mon directeur de recherche, le professeur Michel Meunier. Il m'a été d'un grand soutien et ses suggestions m'ont beaucoup aidé à faire avancer le projet. Je tiens aussi à le remercier de m'avoir donné la chance de participer à plusieurs conférences.

Je tiens aussi à souligner ma reconnaissance envers mes collègues de bureau et de laboratoire avec qui j'ai beaucoup aimé travailler, discuter, rire. Sans eux, le temps aurait parfois été long. Un merci plus particulier à Étienne Boulais, Rémi Lachaine, Nicolas Berton et Sébastien Besner qui ont gentiment accepté de répondre à mes nombreuses questions et qui m'ont beaucoup aidé.

Enfin, je tiens à remercier les professeurs Remo Masut et Oussama Moutanabbir pour avoir accepté de siéger sur mon jury. Merci aussi à tous ceux que j'aurais pu oublier et qui m'ont aidé durant ce travail de maîtrise.

RÉSUMÉ

L'interaction entre une impulsion laser femtoseconde et des nanostructures d'or déposées sur une surface de silicium produit une importante amplification du champ électrique qui peut entraîner l'ablation de structures de tailles inférieures à la limite de diffraction. Cette amplification dans le champ proche de la nanostructure a été étudiée en détail dans la littérature scientifique. Cependant, bien que ce soit le phénomène principal menant à cette nanoablation, les processus de diffusion et de déposition de l'énergie dans le matériau ne peuvent être négligés pour interpréter les résultats expérimentaux.

Dans ce mémoire, nous étudions l'ablation du silicium par laser ultrarapide amplifié par des nanoparticules et des nanobâtons d'or. Des trous de tailles de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres sont produits. Des analyses par microscopie électronique et à force atomique de ces structures sont effectuées et la profondeur des trous en fonction de la fluence employée est mesurée. Plus particulièrement pour les nanobâtons, la forme des trous ne correspond pas au profil d'amplification du champ électrique calculé. En effet, le profil d'amplification nous laisserait croire que chaque nanobâton produirait deux trous à ses extrémités, ce qui n'est pas mesuré. Nous montrons que, en utilisant un modèle basé sur la résolution numérique d'un système d'équations différentielles décrivant l'excitation et la diffusion des paires électron-trou, la forme particulière ainsi que la profondeur des trous peuvent être prédites. L'importance des processus de diffusion provient de la nature hautement localisée de l'excitation lumineuse, comparativement à ce qui est le cas pour l'ablation conventionnelle. La forme des trous est alors une signature directe de la distribution de l'énergie dans le matériau, contrôlée plus spécifiquement par l'écrantage de l'interaction électron-phonon par la haute densité de charges excitées dans la bande de conduction du silicium.

ABSTRACT

Ultrafast laser interaction with gold nanostructures deposited onto a silicon surface produces considerable field amplification that can result in the ablation of features with dimensions smaller than the diffraction limit. This field amplification in the near field of the nanostructures has been thoroughly investigated in the literature. However, while this is the main phenomenon that permits this nanoablation, energy deposition and diffusion processes cannot be neglected to interpret experimental results.

In this work, we study plasmon-enhanced femtosecond laser ablation of silicon using gold nanorods and gold nanospheres to produce sub-diffraction limit holes. Atomic force microscopy and scanning electron microscopy of such features are done and hole depth as a function of fluence is measured. Especially for gold nanorods, hole shape is inconsistent with calculated field distribution. Field distribution alone would let us believe that each nanorod would produce two holes at its both ends. We show that using a model based on a differential equations system describing carriers excitation and diffusion, both shape and depth of the nanoholes can be predicted. Importance of the diffusion process is shown to arise from the extreme localization of the deposited energy around the nanostructure, compared to what is usually the case for conventional ablation of a surface. The characteristic shape of holes is revealed as a striking signature of the energy distribution through the electron-phonon carrier density dependant interaction.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIII
LISTE DES ANNEXES	XIV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 ABLATION AMPLIFIÉE EN CHAMP PROCHE PAR DES NANOSTRUCTURES.....	5
1.1 Diffusion de la lumière par des nanoparticules	5
1.1.1 Amplification du champ à proximité de nanostructures	6
1.2 Nanoablation à l'aide de nanostructures	11
1.2.1 Taille des structures.....	11
1.2.2 Particules sphériques	11
1.2.3 Durée de l'impulsion.....	13
1.2.4 Nanobâtons.....	14
1.3 Problèmes observés	16
CHAPITRE 2 PRINCIPES D'INTERACTION LASER-SILICIUM ET ABLATION.....	20
2.1 Absorption de l'énergie dans le silicium.....	21
2.1.1 Absorption linéaire	21

2.1.2	Absorption non-linéaire.....	23
2.1.3	Considérations pour l'absorption d'ondes non-planes	24
2.1.4	Absorption dans le silicium excité	29
2.2	Diffusion et relaxation.....	32
2.3	Temps de couplage électron-phonon.....	36
2.4	Changements de phase et ablation	38
2.5	Temps caractéristiques des évènements	41
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....		43
3.1	Préparation d'échantillons.....	43
3.1.1	Préparation du substrat	43
3.1.2	Dépôt des nanostructures	44
3.2	Montage.....	48
3.3	Caractérisation.....	50
3.3.1	Seuil d'ablation et taille du faisceau	50
3.3.2	Caractérisation des trous	54
CHAPITRE 4 NANOABLATION DU SILICUM PAR LASER FEMTOSECONDE AMPLIFIÉ PAR DES NANOBÂTONS D'OR.....		57
4.1	Mechanisms of plasmon-enhanced femtosecond laser nanoablation of silicon.....	57
4.1.1	Supplemental material.....	66
4.2	Composition des bosses	68
CHAPITRE 5 NANOABLATION DU SILICIUM PAR LASER FEMTOSECONDE AMPLIFIÉ PAR DES NANOSPÈRES D'OR.....		70
CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE		75
CONCLUSION		78
RÉFÉRENCES.....		80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Coefficients d'absorption non linéaire rencontrés dans la littérature	24
Table 4-1: Model parameters for silicon	67

LISTE DES FIGURES

- Figure 1-1 : Simulation électromagnétique (en échelle logarithmique) de l'amplification du champ électrique à proximité d'une nanoparticule d'or de 150nm a) dans l'air et b) sur un substrat en silicium. L'onde d'excitation se propage vers le bas (vecteur de propagation \mathbf{k}) et est polarisée linéairement dans le plan. Coupe dans le plan du substrat c) juste au-dessus de la surface de silicium et d) juste en dessous de la surface. e) Amplification du champ électrique sous la surface de silicium pour une polarisation circulaire. (Calculé dans le cadre de ce mémoire)7
- Figure 1-2 : Simulation électromagnétique (en échelle logarithmique) de l'amplification du champ électrique à proximité d'une nanoparticule diélectrique (indice de réfraction de 1.5) de 150nm a) dans l'air et b) sur un substrat en silicium. L'onde d'excitation se propage vers le bas et est polarisée linéairement dans le plan. Coupe dans le plan du substrat c) juste au-dessus de la surface de silicium et d) juste en dessous de la surface. (Calculé dans le cadre de ce mémoire)8
- Figure 1-3 : Distribution du vecteur de Poynting pour une particule diélectrique de TiO_2 amorphe de 200nm sur un substrat de silicium irradié par un laser à 400nm. Tiré de [20]9
- Figure 1-4 : Spectre d'extinction de nanobâtons d'or de 41x87nm dans l'eau. Mesuré dans le cadre de ce mémoire.14
- Figure 1-5 : Simulation électromagnétique (en échelle logarithmique) de l'amplification du champ électrique à proximité d'un nanobâton d'or de 41x88nm a) dans l'air et b) sur un substrat en silicium. L'onde d'excitation se propage vers le bas et est polarisée circulairement. Coupe dans le plan du substrat c) juste au-dessus de la surface de silicium et d) juste en dessous de la surface. e) Zoom de l'amplification de champ pour une coupe transversale du silicium sous le nanobâton. (Calculé dans le cadre de ce mémoire)15
- Figure 1-6 : a) Mesure AFM d'un trou produit par une nanoparticule de 150nm sur un substrat en silicium à incidence normale et à une fluence de $58\text{mJ}/\text{cm}^2$ et b) vue en coupe de la zone pointillée. c) Calcul de l'amplification de champ à la surface du silicium pour le même système. a est le rayon de la nanosphère. Tiré de [16].....17

Figure 2-1: Représentation schématique de l'interaction laser-matière. Adapté de [42].	20
Figure 2-2 Diagramme de bande du silicium (image modifiée par [45] à partir de [46]).	22
Figure 2-3: Comparaison entre l'absorption linéaire α et l'absorption incluant l'effet des charges libres pour deux modèles différents ($\alpha_{Svantesson}$ et α_{Drude}). Calculé dans le cadre de ce mémoire.	32
Figure 2-4 : Images SEM d'un trou percé dans une plaque d'acier de 100 μ m avec des impulsions à 780nm de a) 200fs, 120 μ J, 0.5J/cm ² b) 80ps, 900 μ J, 3.7J/cm ² c) 3.3ns, 1mJ, 4.2J/cm ² . Images tiré de [77].	38
Figure 2-5 : Cratère formé dans du silicium par 100 pulses à 130fs, 800nm et 2 J/cm ² . Tiré de [56].	39
Figure 2-6 : a) Séparation des différentes régions d'un matériau en fonction du phénomène entraînant l'ablation pour une impulsion de 200fs. Adapté de [82]. b) Simulation de l'ablation du silicium pour une impulsion de 500fs, 266nm et 375mJ/cm ² . Tiré de [81].	40
Figure 2-7 : Temps caractéristiques des évènements. La zone rouge correspond à l'impulsion laser. Adapté de [45], [92].	41
Figure 3-1 : Dépôt réussi de nanorods avec zoom sur une région.	46
Figure 3-2 : Exemple de dépôts problématiques. a) agglomération de nanorods et b) contamination de la surface.	46
Figure 3-3 : Schéma du montage optique.	48
Figure 3-4 : a) Image du faisceau laser de 33 μ m de diamètre prise avec une caméra. Notez à gauche et en bas, en blanc, la vue en coupe de la gaussienne. b) Image MEB du substrat après irradiation où l'on voit bien la forme du faisceau.	50
Figure 3-5 : Image MEB d'une surface en silicium après irradiation avec une fluence crête de 621mJ/cm ² et une taille de faisceau de 33 μ m. En fonction de la fluence, on observe une zone d'ablation, de recuit et d'oxydation/amorphisation. Le schéma à droite est tiré de [56].	51
Figure 3-6 : Image AFM de la délimitation entre la zone de recuit et la zone d'oxydation/amorphisation.	52

- Figure 3-7 : Exemple de courbe obtenue pour la taille de la zone de recuit en fonction de la puissance du laser. Utiliser la zone de recuit permet de mesurer plus précisément la taille du faisceau que si la zone d'ablation était utilisée puisqu'elle est plus facile à identifier (voir figure 3-5).....53
- Figure 3-8 : a) Exemple de mesure à l'AFM. Chaque trou est formé par un nanobâton. Le centre du spot laser est hors de l'image, à gauche. On voit très bien une partie de la zone de recuit à gauche avec des trous très gros et presque circulaires. b) Zoom sur une zone à plus basse fluence. Les trous sont plus petits et ont une géométrie particulière.55
- Figure 4-1: Schematic view of the ablation model. Left panel: nanorod on a silicon surface with plotted energy absorption rate. Laser irradiation (a) generates a population of energetic carriers (b) following the profile of the electric field. (c) Those carriers will diffuse (red arrow) while transferring energy to the lattice as phonons (black arrow). This transfer is screened where the carriers density is too high, represented by the scaling of the black arrows. Right panel shows lattice energy density. The screening results in a lower energy density where the electron density is high and produces a maximal energy density where the two diffusion fronts coming from both hot spots converge. (d) Ablation occurs where it reaches the ablation threshold (black dotted line at low fluence and blue dotted line at high fluence).59
- Figure 4-2 : TEM imaging of a 88x41nm gold nanorod. Inset presents a zoomed picture showing a 1nm CTAB shell around the nanostructure.60
- Figure 4-3 : Experimental (dots) and simulated (squares) hole depth as a function of laser fluence. Dotted line shows conventional ablation threshold for silicon ($380\text{mJ}/\text{cm}^2$).....61
- Figure 4-4 : AFM measurement of hole shape for a fluence of (a) $202\text{mJ}/\text{cm}^2$ and (b) $269\text{mJ}/\text{cm}^2$. Energy absorption rate enhancement profile Q/Q_0 at mid-pulse (log scale) for a fluence of $270\text{mJ}/\text{cm}^2$ (c) cross-section and (d) top view. Q_0 corresponds to absorption rate without the nanostructure. Lattice energy density U_l from (e) cross-section and (f) top view for the same fluence after 10ps. Dotted lines show nanorod's size.....61
- Figure 4-5 : Coupe transversale des trous de la figure 4 4. a) trou à $202\text{mJ}/\text{cm}^2$ et b) trou à $269\text{mJ}/\text{cm}^2$68

- Figure 4-6 : Explication de la présence de bosses. En haut, profile de densité d'énergie dans le réseau, sous le nanobâton. La forme générale de ce profil varie peu en fonction de la fluence. À gauche en pointillé, limite de zone dépassant le seuil d'ablation à haute fluence. À droite, limite de la zone dépassant le seuil d'ablation à basse fluence. On peut s'attendre à ce que le silicium ablaté exerce une pression sur le silicium ne dépassant pas le seuil d'ablation et le déplace pour former deux bosses dans le régime à basse fluence.....69
- Figure 5-1 : Profondeur des trous obtenus avec différents types de nanostructures d'or70
- Figure 5-2 : Amplification maximale obtenue dans l'air, dans l'or et dans le silicium pour des particules de 60, 100, 150 et 200nm ainsi que pour des nanobâtons de 41x88nm. Ces calculs ont été réalisés sans effets non linéaires, et sans couche d'oxyde ou de surfactant.71
- Figure 6-1 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques.....75
- Figure 6-2: Évolution de la forme des trous observée expérimentalement, en haut, et théoriquement, en bas en fonction de la fluence. Dans les graphiques théoriques, la partie rouge correspond à la région de la surface où la densité d'énergie U_1 atteinte est supérieure au seuil d'ablation et ce, à la surface du silicium.....77

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium (cetyltrimethylammonium bromide)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
NP	Nanoparticule sphérique
NR	Nanobâton (Nanorod)
NSOM	Microscope optique en champ proche (Near Field Scanning Optical Microscope)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
Polarisation P	Polarisation linéaire dans le plan d'incidence
Polarisation S	Polarisation linéaire perpendiculaire au plan d'incidence
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
STM	Microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Méthodes de calcul employées pour les simulations numériques	89
ANNEXE 2 : Absorption of an Electromagnetic Wave.....	93

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, les progrès de la microélectronique suivent les prédictions de la loi de Moore [1]. Cependant, intégrer cette quantité phénoménale de composantes sur une puce nécessite le développement de méthodes de fabrication toujours plus raffinées et pouvant microstructurer une surface avec des résolutions de plus en plus petites. Puisque la fabrication de dispositifs électroniques commence à nécessiter des résolutions de l'ordre du nanomètre, on parle maintenant de nanostructuration.

Plusieurs méthodes existent pour nanostructurer une surface. L'une des options concerne les techniques optiques. La limite de diffraction rend habituellement impossible l'utilisation de la lumière pour structurer à des échelles nanométriques, à moins d'utiliser des longueurs d'onde exotiques et plus difficilement utilisables dans les UV ou les rayons X. Il est cependant possible de concentrer l'énergie lumineuse dans des échelles spatiales plus courtes que la longueur d'onde en exploitant les propriétés de l'optique en champ proche.

L'interaction de la lumière avec des structures de tailles similaires ou inférieures à la longueur d'onde possède plusieurs propriétés intéressantes près de ces structures, à des distances de la surface plus courtes que la longueur d'onde, ce qu'on appelle le champ proche (near field). La figure A en schématise grossièrement le concept général. Une onde évanescente d'amplitude parfois beaucoup plus élevée que l'onde incidente peut être retrouvée à proximité d'une nanostructure excitée optiquement et permet par exemple l'amplification du signal Raman avec la technique de spectroscopie SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). L'utilisation de la lumière en champ proche est aussi intéressante dans le domaine de la nanofabrication. En effet, on parle ici d'énergie lumineuse concentrée dans des échelles de grandeurs spatiales souvent beaucoup plus petites que la limite de diffraction et donc beaucoup plus petites que ce qui peut être obtenu par focalisation en optique conventionnelle. Cette énergie peut servir à l'ablation de la surface, et donc à la gravure de celle-ci.

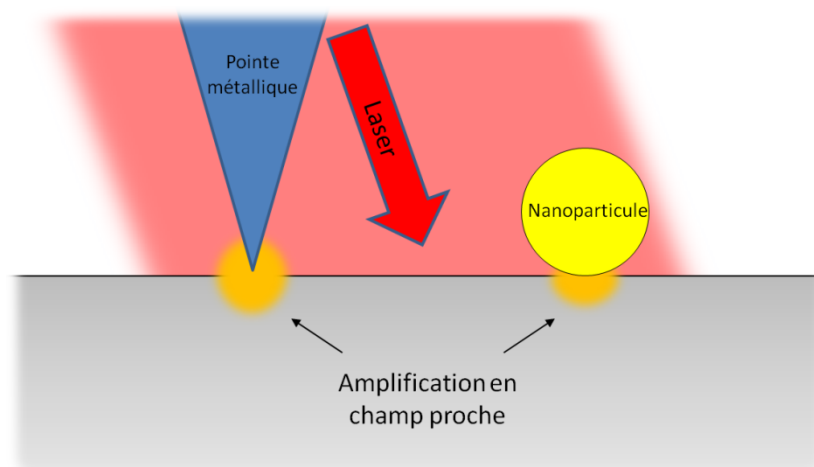


Figure A : Représentation schématique de l'amplification de la lumière près d'une pointe métallique et d'une nanoparticule.

Plusieurs méthodes permettent l'utilisation de l'optique en champ proche afin de graver un substrat. Des groupes ont travaillé sur la focalisation d'un laser sur la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) ou d'un microscope à force atomique (AFM) [2],[3],[4],[5]. C'est alors l'amplification à proximité de la pointe du microscope qui entraîne l'ablation laser. Dans une optique similaire, le même genre d'expériences a été réalisé avec des microscopes optiques en champ proche (NSOM) [6],[7],[8]. Ces deux méthodes possèdent l'avantage de pouvoir imager la surface afin de positionner précisément la pointe, de réaliser l'ablation et de caractériser le résultat avec le même appareil. On parle donc ici d'une approche d'une haute précision. Cependant, il est difficile de croire qu'elle pourrait être applicable à la structuration rapide d'une grande surface puisqu'elle nécessite un balayage complet de la surface avec la pointe. De plus, il est raisonnable de croire à une éventuelle contamination ou ablation de la pointe.

Une dernière méthode consiste à déposer sur une surface des nanoparticules ou des nanostructures et à les irradier avec un laser peu focalisé. Une grande surface est alors affectée en même temps, permettant ainsi une utilisation de l'optique en champ proche pour la structuration de matériaux à plus grande échelle. On obtiendra des trous de tailles comparables à la zone où il y a amplification en champ proche près des nanostructures. Si une méthode chimique permettant de contrôler précisément l'endroit où les nanostructures s'attachent est utilisée, cette méthode peut permettre une structuration à l'échelle du nanomètre qui pourrait être intéressante par exemple en microélectronique. Ces particules peuvent être autant de nature

diélectrique que métallique. Dans ce dernier cas, on parle alors de nanostructures plasmoniques puisqu'elles permettent l'utilisation additionnelle des propriétés des plasmons de surface, oscillations collectives du gaz électronique d'un métal. La figure B montre des exemples d'expériences retrouvées dans la littérature.

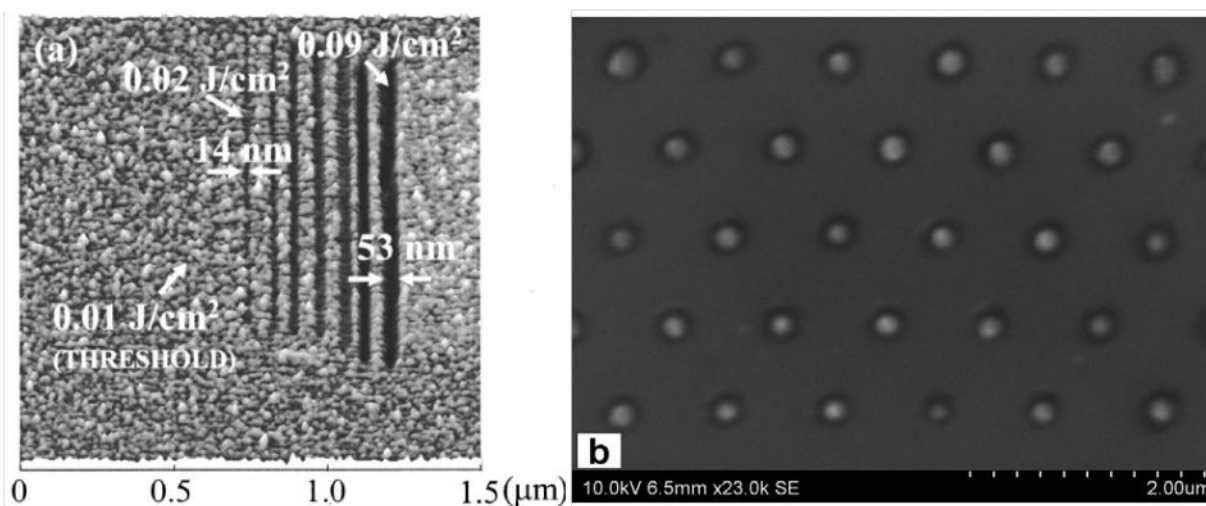


Figure B : a) Nanostructuration d'une surface d'or à l'aide de l'amplification à proximité de la pointe d'une AFM[5]. b) Nanostructuration d'une surface en silicium à l'aide d'un réseau de particules diélectriques[9].

C'est cette dernière méthode qui sera le sujet de ce mémoire. Parallèlement aux considérations technologiques, l'étude de l'ablation en champ proche possède aussi un intérêt théorique. Premièrement, elle nous renseigne sur l'amplification de la lumière à proximité de nanoparticules. Ensuite, ce phénomène permet d'observer un régime d'ablation différent de celui habituellement rencontré. En effet, l'absorption d'énergie étant hautement localisée, on peut s'attendre à ce que différents phénomènes habituellement peu importants, comme la diffusion des paires électron-trou et l'écrantage du couplage électron-phonon, prennent beaucoup plus de place.

Alors que plusieurs articles étudient l'ablation en champ proche, la plupart modélisent le phénomène uniquement à l'aide de la résolution des équations de Maxwell pour ce système. L'analyse est donc uniquement basée sur le profil du champ électrique ou de l'intensité optique, omettant entièrement les détails de l'absorption de l'énergie et des mécanismes menant à l'ablation de la matière. Bien que négligés dans la littérature, ces détails jouent un rôle important à la lumière des travaux réalisés pour ce mémoire. Notamment, ils permettent l'explication de la

forme des trous gravés à l'aide de nanobâtons d'or. La morphologie particulière obtenue avec ce type de nanostructure ne peut être expliquée en ne considérant que l'amplification du champ électrique comme on serait tenté tout d'abord de le faire [10],[11]. L'objectif de ce mémoire est donc de développer un premier modèle incluant ces phénomènes et mettant en reliefs les différences avec l'ablation conventionnelle. Ce modèle sera de plus validé à l'aide de résultats expérimentaux de profondeur et de forme de trous obtenus en fonction de la fluence après irradiation avec un laser femtoseconde.

Le premier chapitre de ce mémoire présente une revue des études théoriques et expérimentales réalisées sur l'ablation de substrats de différentes natures autant avec des nanostructures métalliques que diélectriques de multiples tailles. Le deuxième chapitre présente quant à lui les bases de la théorie de l'interaction laser-matière qui seront nécessaires à l'élaboration du modèle. Cette théorie se base sur des articles traitant d'ablation et d'absorption de lumière à des échelles conventionnelles, un sujet bien documenté dans la littérature. Elle sera extrapolée pour l'ablation localisée dont il est question en présence de nanostructure. Ensuite, la méthodologie expérimentale est présentée dans le troisième chapitre. Le chapitre 4 contient un article soumis à *Applied Physics Letter* intitulé *Mechanisms of plasmon-enhanced femtosecond laser nanoablation of silicon*. Il présente un modèle pour l'ablation en champ proche ainsi qu'une comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques obtenus avec des nanobâtons d'or sur une surface en silicium irradiée par un laser femtoseconde. Cet article démontre l'importance des phénomènes d'absorption et de transport de l'énergie avant l'ablation et met en relief les particularités de ce type d'interaction laser-matière, comparativement à ce qui se produit lors de la focalisation simple d'un laser sur une surface à l'aide d'une lentille. Enfin, le dernier chapitre présente des éléments de discussion et des résultats non présents dans ce dernier article, notamment les résultats avec des particules sphériques. Finalement, la conclusion résume les résultats et présente les limites de ce travail ainsi que des suggestions de travaux futurs.

CHAPITRE 1 ABLATION AMPLIFIÉE EN CHAMP PROCHE PAR DES NANOSTRUCTURES

Ce chapitre présente les bases de la théorie entourant l'amplification de champ à proximité de nanostructures. Vous trouverez une description des profils d'amplification de champ électrique autour de différents types de nanostructures et de leurs caractéristiques particulières. L'effet de différents paramètres tels que la nature du substrat, la durée de l'impulsion, la polarisation et l'angle d'incidence seront aussi expliquées. Nous présentons aussi un survol rapide ainsi qu'une critique des différentes publications sur le sujet.

1.1 Diffusion de la lumière par des nanoparticules

C'est dans une publication parue en 1908 que Mie [12], [13] a développé ce qui est souvent appelé de nos jours la théorie de Mie. Cette appellation est cependant injuste puisqu'on ne parle pas réellement d'une théorie, mais plutôt de la solution des équations de Maxwell dans un contexte particulier. Cette solution de Mie est en fait la solution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques. Le champ électrique est alors séparé en composantes radiale et tangentielle. Il permet donc la résolution de problèmes comme l'interaction entre la lumière et une particule sphérique ou une nanoparticule. La solution de systèmes plus complexes, mais à symétrie sphérique comme par exemple des nanocoquille (*nanoshells*, une particule diélectrique entourée d'une coquille métallique) est aussi possible.

Ce résultat est particulièrement important dans le cas de l'interaction entre une nanoparticule et la lumière. Une partie de la lumière sera diffusée par la particule et, si la particule est absorbante, une partie sera absorbée. Dans le cas de sphères de petite taille face à la longueur d'onde, ce phénomène sera fortement dépendant de la longueur d'onde, l'absorption et la diffusion pouvant être beaucoup plus efficaces pour certaines longueurs d'onde que pour d'autre dépendamment de la fonction diélectrique des matériaux en jeu et des dimensions de la nanostructure. C'est ce qui explique par exemple qu'une solution colloïdale peut prendre différentes couleurs. Les résultats développés par Mie sont totalement généraux et s'appliquent

autant à des particules métalliques qu'à des particules diélectriques, la différence majeure entre ces deux systèmes étant la présence d'une partie imaginaire dans la fonction diélectrique.

1.1.1 Amplification du champ à proximité de nanostructures

Un phénomène particulièrement important par rapport à la théorie de Mie est qu'elle permet de constater la présence, à proximité de la nanostructure, de champs non propagatifs, évanescents. C'est cette partie du champ diffusé qui permet la nanoablation. Cette onde évanescente correspond à des champs électriques qui peuvent être plusieurs ordres de grandeur plus grands que l'onde d'excitation et qui sont localisés dans une région beaucoup plus petite que la nanostructure elle-même. On parle alors d'amplification du champ. Dans ce mémoire, l'amplification de champ est définie comme le rapport en tout point de l'espace entre la norme du champ électrique au carré $|E|^2$ et le champ $|E_0|^2$ obtenu au même endroit en présence d'un substrat libre de nanostructures. Il est à noter que plusieurs autres façons de calculer le facteur d'amplification existent. Certains par exemple utilisent le vecteur de Poynting ou font le rapport entre la norme du champ électrique au carré et le champ électrique de l'onde incidente.

Si une nanoparticule est déposée sur une surface, la théorie de Mie ne s'applique plus puisque la symétrie sphérique est brisée. Cependant, la résolution numérique des équations de Maxwell permet de calculer la diffusion de la lumière et met en évidence une amplification similaire. La figure suivante montre le profil de champ électrique à proximité d'une nanoparticule d'or de 150nm. Les détails du calcul permettant d'obtenir ces profils de champ électrique sont donnés dans l'annexe 1. Il est à noter que ces résultats (et les autres présentés dans ce chapitre) sont obtenus pour des propriétés optiques des matériaux excluant les effets non linéaires qui seront expliqués dans le chapitre 2. Ils excluent aussi l'effet du surfactant, qui sera expliqué au chapitre 4.

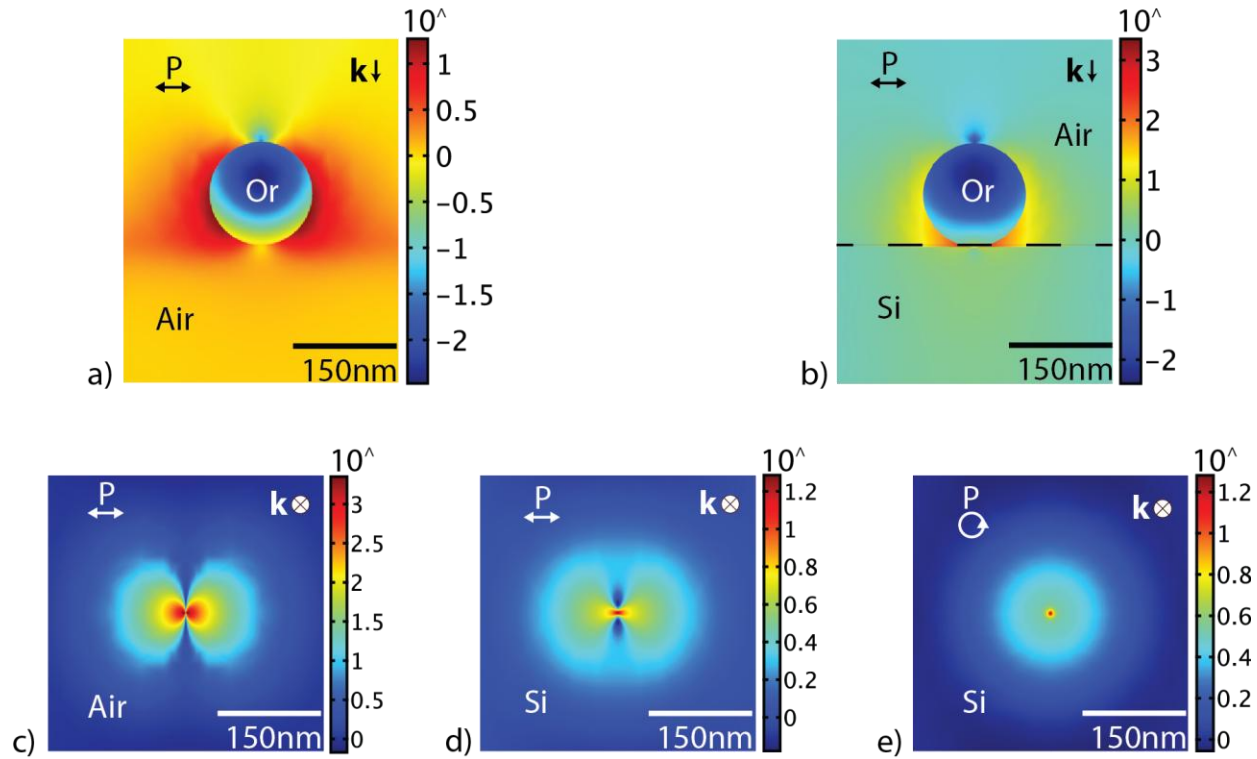


Figure 1-1 : Simulation électromagnétique (en échelle logarithmique) de l'amplification du champ électrique à proximité d'une nanoparticule d'or de 150nm a) dans l'air et b) sur un substrat en silicium. L'onde d'excitation se propage vers le bas (vecteur de propagation \mathbf{k}) et est polarisée linéairement dans le plan. Coupe dans le plan du substrat c) juste au-dessus de la surface de silicium et d) juste en dessous de la surface. e) Amplification du champ électrique sous la surface de silicium pour une polarisation circulaire. (Calculé dans le cadre de ce mémoire)

Plusieurs caractéristiques importantes de l'amplification peuvent être observées sur la figure 1-1. On remarque premièrement dans les parties a) à d) que pour une polarisation linéaire, le champ est concentré en deux lobes de chaque côté de la particule. Ces deux lobes sont orientés avec la polarisation. Ils disparaîtront et seront remplacés par une amplification à symétrie circulaire pour une polarisation circulaire (voir partie d)). Après déposition b) sur un substrat, ces lobes sont déplacés vers le bas, au point de contact entre l'or et le silicium. Ce phénomène est décrit par plusieurs auteurs (par exemple [14]) comme provenant d'un effet de charge image en réponse à la charge électrique induite dans la nanoparticule. On remarque aussi que l'amplification maximale est beaucoup plus élevée sur une surface que dans l'air. La plupart des

auteurs utilisent cette amplification maximale afin de caractériser la nanoablation. Il faut cependant prendre en compte, comme on peut le voir en comparant les parties c) et d), le fait que le champ électrique est discontinu à l'interface entre l'air et le silicium. En effet, seule la composante tangentielle du champ électrique doit être continue à l'interface. La plupart des articles montrent des résultats d'amplification au dessus de la surface, comme sur la partie c) de la figure 1-1, puisque l'amplification y est maximale (par exemple [14–19]). Il m'apparaît cependant plus logique de considérer l'amplification dans le silicium et non dans l'air, puisque c'est dans le silicium que l'énergie sera absorbée, comme il sera expliqué plus en détail dans la section 2.1. La partie d) de la figure présente l'amplification dans le silicium. On remarque encore la présence de deux lobes, mais surtout que l'amplification y est beaucoup moins grande. Quelques rares articles [20] utilisent eux aussi l'amplification à l'intérieur du substrat.

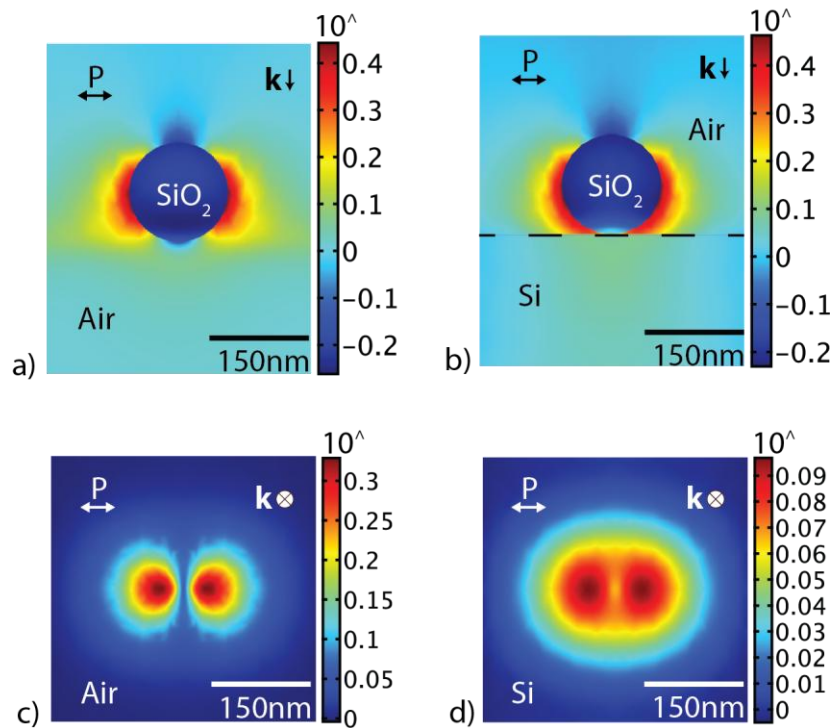


Figure 1-2 : Simulation électromagnétique (en échelle logarithmique) de l'amplification du champ électrique à proximité d'une nanoparticule diélectrique (indice de réfraction de 1.5) de 150nm a) dans l'air et b) sur un substrat en silicium. L'onde d'excitation se propage vers le bas et est polarisée linéairement dans le plan. Coupe dans le plan du substrat c) juste au-dessus de la surface de silicium et d) juste en dessous de la surface. (Calculé dans le cadre de ce mémoire)

La figure 1-1 présente les résultats pour une particule métallique. Des résultats similaires sont obtenus pour une particule diélectrique (figure 1-2). La différence majeure est la valeur plus petite de l'amplification obtenue. Si on compare la partie c) des figures 1-1 et 1-2, on remarque presque 3 ordres de grandeur de différence entre les amplifications maximales obtenues. De plus, dans le cas de particules diélectriques, l'amplification est un peu plus diffuse, et localisée sur un volume plus grand. On remarque finalement que l'amplification dans le silicium (partie d)) est presque négligeable et présente une forme très différente de la figure 1-1 d).

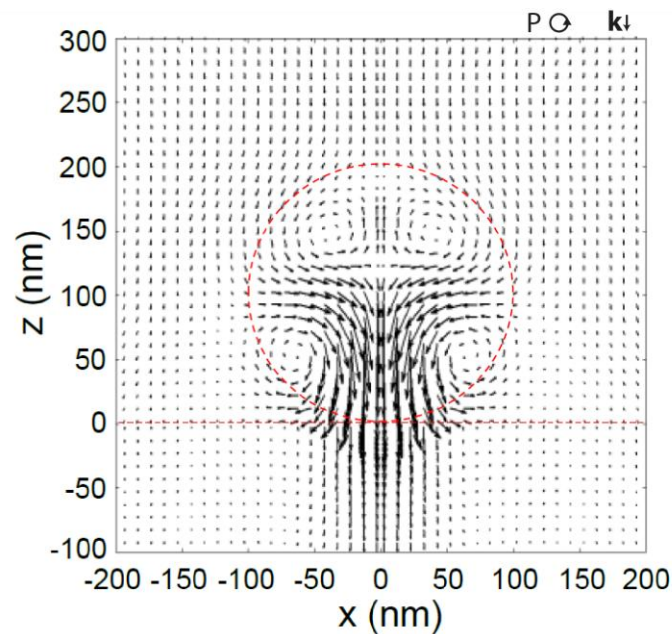


Figure 1-3 : Distribution du vecteur de Poynting pour une particule diélectrique de TiO_2 amorphe de 200nm sur un substrat de silicium irradié par un laser à 400nm. Tiré de [20]

Les phénomènes physiques à la base de l'amplification pour ces deux types de matériau sont différents bien que pouvant être traités mathématiquement de façon identique par l'utilisation d'une fonction diélectrique appropriée. Dans le cas de particules diélectriques, on parle habituellement d'un phénomène de microlentille [21], [22]. Cet effet est illustré dans la figure 1-3 par l'entremise du vecteur de Poynting, vecteur décrivant la direction de propagation et l'intensité d'une onde lumineuse. Dans le cas de particules beaucoup plus grandes que la longueur d'onde, on peut calculer la propagation par l'entremise de la loi de Snell-Descartes et la lumière sera focalisée comme par une lentille. En présence d'un substrat, on peut aussi considérer les réflexions multiples entre la particule et le substrat. À l'inverse, pour une particule beaucoup plus petite que la longueur d'onde, on utilise habituellement l'approximation du dipôle

électrique. La particule est alors considérée comme deux charges oscillant l'une par rapport à l'autre sous l'effet de l'excitation électromagnétique, comme le nuage électronique autour d'un atome par exemple. Les particules diélectriques étant habituellement de grandeur légèrement inférieure à la longueur d'onde, la solution se trouve entre les deux. Dans le cas de particule d'or ou d'argent, on considère habituellement [21] les phénomènes plasmoniques comme étant en cause. La lumière entraîne l'oscillation des électrons libres du métal et ces charges induites génèrent les hauts champs électriques observés à proximité de la particule ainsi qu'une charge image dans le substrat. Si la fréquence de l'excitation électromagnétique est près de la fréquence de résonance du gaz électronique, on parle alors de plasmons de surface localisés [23].

Il faut aussi noter que la nature du substrat a une importance primordiale sur le profil d'amplification. Cet aspect est principalement abordé dans les références [15] et [24]. Atanasov [15] compare théoriquement et expérimentalement l'amplification du champ à proximité de nanoparticules d'or sur des substrats d'or, de silicium et de verre. On remarque dans cet article que le champ est fortement localisé au point de contact particule/substrat pour l'or et le silicium dans un volume de $\sim 50\text{nm}$ pour des particules de 200nm . Cette localisation est moins claire pour le verre, mais les trous générés sont tout de même uniquement très près du point de contact. Ce phénomène est expliqué par la plus faible conduction thermique de ce matériau. La valeur de l'amplification est la plus grande pour l'or et la plus petite pour le verre.

L'angle d'incidence a aussi un effet marqué sur l'amplification dans le substrat. Cet effet est étudié par Heltzel *et al.* [24] et de façon plus détaillée par Eversole *et al.* [16] avec des nanosphères d'or. Eversole teste le profil d'amplification pour une incidence normale et une incidence à 45° pour une polarisation S et une polarisation P. Le facteur d'amplification maximal est obtenu pour l'irradiation oblique avec polarisation dans le plan d'incidence. Dans cette configuration, la sphère ne produit pas deux mais un seul lobe contrairement à ce qu'on observe sur la figure 1-1. L'énergie étant concentrée dans un seul lobe, l'amplification est environ cinq fois plus importante que pour une irradiation à incidence normale.

Finalement, il est à noter que pour des particules diélectriques de l'ordre de $5\mu\text{m}$, Siegel *et al.* [25] obtiennent expérimentalement une image directe de l'amplification de champ en illuminant des particules déposées sur un film de chalcogénure ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) sensible à la lumière

ultraviolette. Ce matériau passe d'une phase cristalline hautement réfléchissante à une phase amorphe qui l'est moins après l'absorption d'une certaine dose de lumière.

1.2 Nanoablation à l'aide de nanostructures

Plusieurs groupes ont travaillé sur l'utilisation de l'amplification en champ proche afin de nanostructurer une surface. Le profil du champ électrique peut permettre l'ablation de la surface localisée près des nanostructures, à des intensités qui sont insuffisantes loin de celles-ci. On obtient alors des structures de taille comparable à la nanostructure, ou plus précisément de taille comparable à la zone où il y a amplification de champ (mais pouvant aussi être plus gros ou plus petit en fonction de la diffusion, voir chapitre 4).

1.2.1 Taille des structures

Pour la gravure par laser conventionnel, on considère habituellement la limite de diffraction comme la limite théorique de la plus petite structure pouvant être créée. Cela implique que la taille minimale est au mieux du même ordre de grandeur que la longueur d'onde d'excitation. Si on utilise un masque comme pour la lithographie, les phénomènes de diffraction vont entrer en jeu pour des tailles plus petites. Sinon, la taille minimale à laquelle un faisceau laser peut être focalisé est elle aussi limitée par la diffraction. Or l'amplification en champ proche peut être localisée beaucoup plus finement que cette limite. Par exemple, Huang et al. [26] obtiennent avec un laser CO₂ des structures de 35nm soit 260 fois plus petites que la longueur d'onde employée (10.6µm). Même avec des longueurs d'onde plus raisonnables, la limite de diffraction est surpassée. Ainsi, Harrisson et al. [10] gravent des trous ellipsoïdes de 22x66nm avec un laser à 780nm. De plus, les trous obtenus peuvent être plus petits que la nanostructure employée elle-même. Par exemple, Huang et al [27] obtiennent des structures de 250nm fabriquées avec des nanostructures de 500nm et Nedyalkov *et al.*[18] produisent des trous de 40nm avec des particules d'or de 200nm.

1.2.2 Particules sphériques

Dans la plupart des publications traitant de nanoablation, les auteurs utilisent des particules sphériques; bien qu'il y ait aussi des résultats avec des nanostructures triangulaires

[28], [29] ou des nanobâtons [10]. On retrouve dans Plech *et al.* [30] une revue de la littérature sur la nanoablation amplifiée en champ proche. Cette revue demeure cependant relativement succincte sur la nanostructuration de substrats, étant plutôt centrée sur l'ablation des nanostructures elles-mêmes quand elles sont en solution. La plupart des articles utilisent les sphères puisque ce type de nanostructure est celui dont la synthèse est la plus commune, la mieux connue et par le fait même la plus simple. La symétrie sphérique élimine de plus tout effet d'orientation par rapport à la polarisation, effet qui doit être pris en compte lors de l'utilisation de triangles ou de bâtons.

Autant des particules conductrices [14–19], [24], [26], [28], [29], [31], habituellement de l'or, que des particules diélectriques [20], [21], [27], [29], [32–36] (polystyrène, TiO₂, SiO₂) sont utilisées. Chaque type possède certains avantages et désavantages. En général, le facteur d'amplification maximal obtenu sur le substrat est plusieurs ordres de grandeur plus élevé pour l'or que pour des particules diélectriques. Miyanishi *et al.* [21] présentent des facteurs d'amplification de l'ordre de 50X plus élevé pour l'or que pour le SiO₂. Des résultats similaires sont présentés par plusieurs autres auteurs, dont Nedyalkov *et al.* [37]. On peut donc s'attendre à ce que la réduction du seuil d'ablation du substrat avec des particules diélectriques soit beaucoup plus faible. De plus, les particules diélectriques ont besoin d'être beaucoup plus grosses pour avoir un facteur d'amplification acceptable, ce qui entraîne potentiellement l'ablation de structures plus grosses. Plusieurs auteurs utilisent des particules diélectriques de l'ordre de 1 μ m ou 500nm alors que selon Miyanishi *et al.* [17], la grosseur optimale pour des particules d'or se situe autour de 150-200nm et des particules de taille aussi petites que 20nm [19] peuvent être utilisées, taille où l'amplification par des particules diélectriques est pour ainsi dire nulle.

Cependant, la nanoablation possède peu d'intérêt s'il est impossible de contrôler la position des nanostructures. L'avantage principal des particules diélectrique concerne l'utilisation de la nanoablation sur de grandes surfaces. En effet, il est très facile de déposer une monocouche de particules diélectriques autoassemblées sur une surface hydrophile [21]. Une méthode permettant le dépôt sur une surface hydrophobe a aussi été développée [9]. De son côté, Tsai *et al.* [35] utilisent un piège optique pour positionner précisément des particules individuelles. À l'inverse, les particules métalliques ont tendance à s'agglomérer facilement et à ne pas former un empilement hexagonal ordonné comme les particules diélectriques [21]. Certaines méthodes existent afin d'ordonner les particules [38], [39], mais elles sont moins bien

connues. Un autre problème pouvant survenir avec l'utilisation de nanoparticules d'or est le couplage des modes plasmoniques entre particules trop rapprochées [14]. Ce couplage fait en sorte que l'énergie est déplacée de l'interface substrat-nanostructure vers l'interstice entre deux particules, réduisant ainsi l'amplification effective. Huang *et al.* [26] observent cependant le phénomène inverse avec de très petites particules d'or (37 à 43nm), l'ablation ne survenant que pour les agrégats.

1.2.3 Durée de l'impulsion

Bien que certains groupes travaillent avec des impulsions picosecondes, nanosecondes ou encore plus longues [24], [26], [27], [35], la plupart travaillent avec des impulsions femtosecondes [14–21], [28], [29], [31], [32], [34], [36], [40]. Il est habituellement reconnu dans le cas d'ablation conventionnelle que l'utilisation d'impulsions femtosecondes permet la réduction de la zone affectée thermiquement (heat affected zone) (voir section 2.3 et 2.4) en initiant l'ablation plus rapidement, ce qui limite la diffusion thermique. Cet aspect est particulièrement intéressant dans le cas de la nanoablation puisqu'on vise la génération de structures aussi petites que possible. Il est de plus possible d'envisager que le phénomène de diffusion sera plus important dans ce cas puisque l'excitation du matériau se fait sur une échelle hautement localisée, d'où l'intérêt d'impulsions femtosecondes. Aucune étude comparative n'a cependant été réalisée pour l'instant sur l'efficacité de la nanoablation en fonction de la durée de l'impulsion.

Finalement, un autre argument en faveur de l'utilisation de lasers ultrarapides est la possibilité que lors d'une impulsion très longue (nanoseconde, plusieurs picosecondes), l'énergie lumineuse puisse entraîner l'ablation ou l'éjection de la nanostructure avant la fin de l'impulsion. Plech *et al.* [41] étudient l'ablation de nanoparticules d'or en solution colloïdale dans l'eau. Selon leur résultats, il y a éjection de matière des pôles de la particule à des fluences aussi faibles qu'une dizaine de mJ/cm^2 , soit bien en dessous de ce qui est nécessaire à la fusion de la particule et beaucoup moins que les fluences habituellement rencontrées pour la nanoablation de substrats. Ce phénomène est impossible pour des impulsions femtosecondes, le chauffage du réseau se faisant sur une échelle de temps beaucoup plus grande que la durée de l'irradiation (voir section 2.3).

1.2.4 Nanobâtons

Peu de publications traitent de nanoablation avec des particules non sphériques. Boneberg *et al.* [28] ainsi que Leiderer *et al.* [29] utilisent des nanotriangles d'or et un seul article utilise des nanobâtons [10]. Ces particules moins symétriques permettent l'apparition de facteurs d'amplification souvent plus élevés que les sphères et qui dépendent de l'orientation par rapport à la polarisation. La figure 1-4 montre le spectre d'extinction mesurée pour des nanobâtons de 41x87nm en solution dans l'eau. Ce spectre possède deux maxima correspondant à deux fréquences de résonance des plasmons de surface. Le premier, à 527nm correspond au pic transversal et peut être associée à la composante de la polarisation de la lumière orientée perpendiculairement à l'axe long de la nanostructure. Ce pic est à une longueur d'onde similaire à celle observée pour des nanosphères. Cependant, contrairement aux sphères, il y a un deuxième pic à 680nm, le pic de résonance longitudinale, associé à une polarisation parallèle au nanobâton. C'est ce pic qui rend les nanobâtons intéressants, entre autres, pour des applications médicales. En contrôlant le ratio entre la longueur et la largeur de la nanostructure, sa position peut être contrôlée entre 550 et plus de 1000nm. Il est alors possible d'obtenir par exemple un pic d'extinction dans le proche infrarouge, où les milieux biologiques sont peu absorbants, ce qui est intéressant pour des applications biologiques. Il est à noter que ce pic sera déplacé en présence d'un environnement différent de l'eau comme pour une nanostructure déposée sur un substrat et dans l'air.

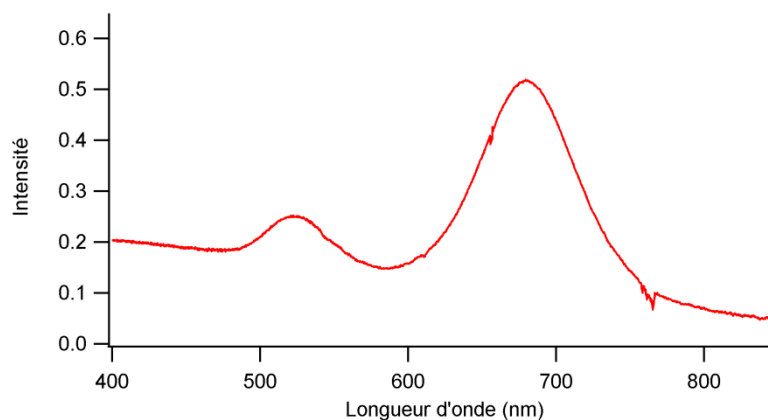


Figure 1-4 : Spectre d'extinction de nanobâtons d'or de 41x87nm dans l'eau. Mesuré dans le cadre de ce mémoire.

Dans *Harrisson et al.* [10], l'effet de l'orientation de la nanostructure par rapport à la polarisation est considéré par l'ajout d'un terme $\cos^2\theta$ au facteur d'amplification, θ étant l'angle entre la polarisation et le grand axe du nanobâton. Avec ce type de correction, deux approximations qui me semblent peu justifiables sont faites. Tout d'abord, on considère que malgré la présence du pic transversal, seule la composante de la polarisation parallèle au grand axe de la nanostructure entraîne une amplification de champ, une polarisation parfaitement perpendiculaire au nanobâton n'aurait alors aucune amplification effective. La figure 1-4 montre le spectre d'extinction de nanobâtons dans l'eau. Bien que le pic longitudinal soit plus grand que le pic transversal, il est difficile de croire qu'il soit totalement négligeable. Deuxièmement, cette façon de faire n'est valide que pour des phénomènes linéaires et, pour le silicium, l'absorption deux-photons est très importante comme il sera expliqué dans la section 2.1.2.

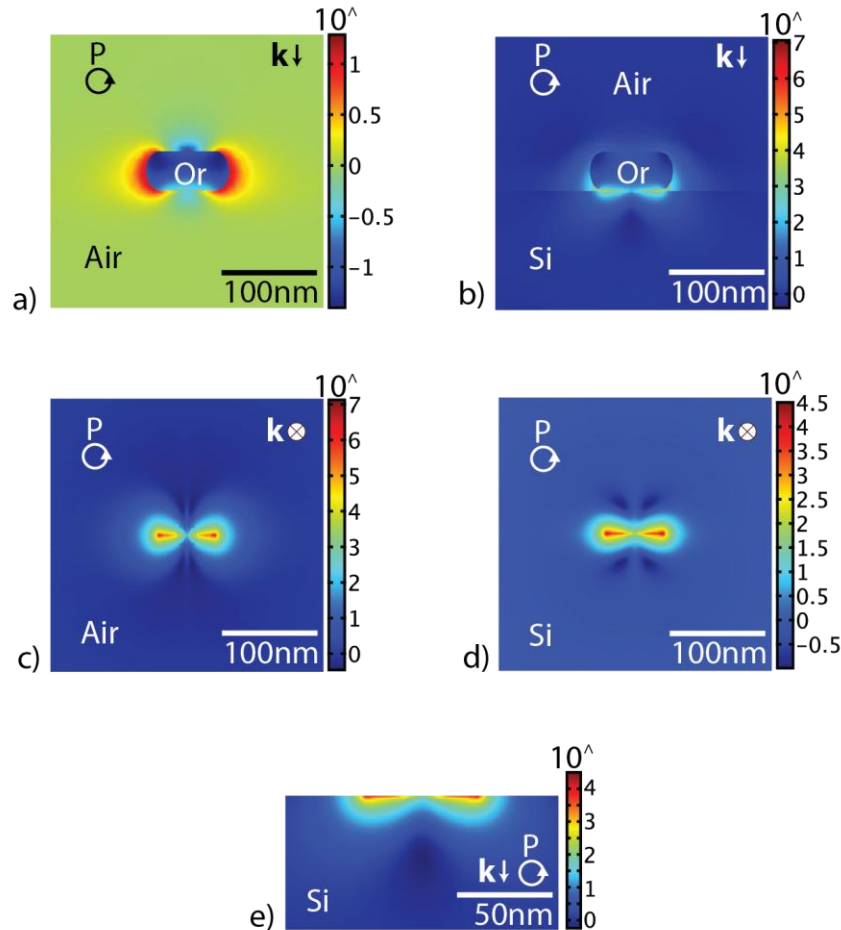


Figure 1-5 : Simulation électromagnétique (en échelle logarithmique) de l'amplification du champ électrique à proximité d'un nanobâton d'or de 41x88nm a) dans l'air et b) sur un substrat

en silicium. L'onde d'excitation se propage vers le bas et est polarisée circulairement. Coupe dans le plan du substrat c) juste au-dessus de la surface de silicium et d) juste en dessous de la surface. e) Zoom de l'amplification de champ pour une coupe transversale du silicium sous le nanobâton. (Calculé dans le cadre de ce mémoire)

La figure 1-5 illustre l'amplification de champ à proximité d'un nanobâton d'or irradié avec une polarisation circulaire. On remarque que l'amplification est localisée sur deux lobes, à chaque extrémité de la nanostructure. Contrairement aux sphères, ces deux lobes apparaissent aussi pour une polarisation circulaire. On remarque aussi que le facteur d'amplification est beaucoup plus élevé (plusieurs ordres de grandeur) que pour les sphères si le nanobâton est déposé sur un substrat. La partie e) montre un gros plan de l'amplification pour une coupe transversale dans le silicium, la pénétration du champ dans le substrat est extrêmement faible. Finalement, il est à noter que, contrairement aux sphères, le profil d'amplification du vecteur de Poynting est très différent du profil d'amplification du champ électrique [10] pour ce type de structure.

1.3 Problèmes observés

Plusieurs publications traitent de la nanoablation, mais certains aspects du problème sont encore totalement négligés ou mal compris. À notre connaissance, aucun article n'inclut d'effets non linéaires dans les calculs de champ autour de nanostructure. En effet, la plupart font une analyse uniquement qualitative, par exemple ces deux articles [14], [15] qui utilisent un champ d'excitation fictif de 1V/m et ne considèrent bien sûr aucun effet dépendant de ce champ. Bien que probablement valide en première approximation, cette façon de faire implique nécessairement une divergence par rapport à la réalité, surtout dans le cas d'un substrat en silicium ou un substrat diélectrique, puisque l'absorption multiphotonique (un phénomène non linéaire) prend alors une grande importance. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés optiques du matériau, comme la constante diélectrique, dépendent en réalité de l'intensité du champ, et ce d'une façon non négligeable aux forts champs qui sont requis pour l'ablation. Les effets non linéaires ont été inclus dans les travaux décrits dans ce mémoire au chapitre 4.

Un autre aspect problématique est l'absence de consensus sur la métrique permettant la caractérisation du phénomène. Certains articles utilisent la norme du champ électrique au carré $|E|^2$ [14], [15], [17], [19–21], [28], [31–34], certains utilisent la norme du champ électrique [18], [37], alors que d'autres utilisent la composante du vecteur de Poynting perpendiculaire à la surface S_z [10], [16], [22]. Harrison *et al.* [10] comparent d'ailleurs S_z et $|E|^2$ dans leur publication et arrivent à la conclusion que seul S_z , permet une correspondance raisonnable entre les résultats théoriques et expérimentaux. Notre groupe de recherche s'oppose à cette conclusion dans le papier publié par Boulais *et al.* [11]. Enfin, dans plusieurs publications, on ne parle que d'amplification de champs sans énoncer clairement sur quelle métrique cette amplification est basée.

Un autre problème rencontré dans les publications produites à ce jour sur la nanoablation concerne l'apparente équivalence entre le profil d'amplification et le profil des trous mesurés au SEM (*Scanning Electron Microscope*) ou à l'AFM (*Atomic Force Microscope*). Dans le cas des nanobâtons, Harrison *et al.* [10] affirment que le profil du trou ne ressemble pas au profil de $|E|^2$ et se servent de cet élément pour affirmer que S_z doit être utilisé. Pour pouvoir affirmer que $|E|^2$ est la bonne métrique, il faut pouvoir prédire la bonne forme de trou en l'utilisant. Cependant, pour les nanosphères, la plupart des auteurs [15], [16], [28], [37] s'accordent pour dire que le profil de champ est semblable au profil du trou. Cependant, une analyse plus poussée des résultats rend cette conclusion un peu hâtive.

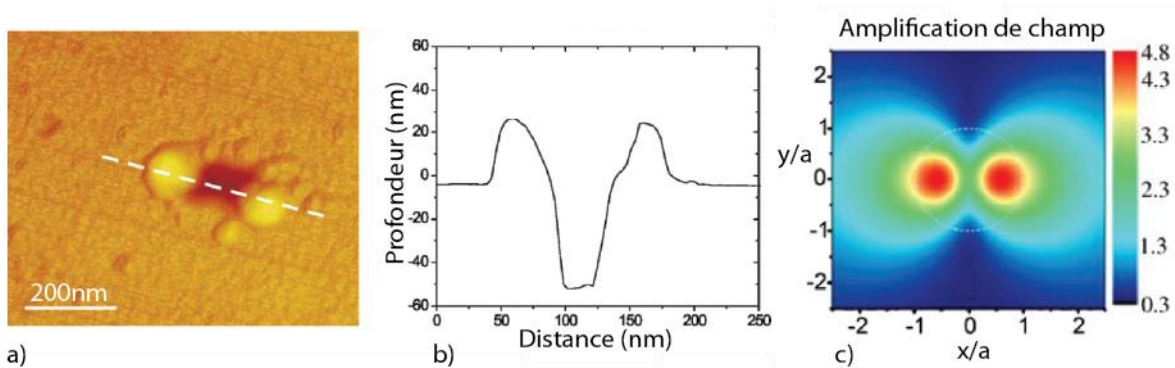


Figure 1-6 : a) Mesure AFM d'un trou produit par une nanoparticule de 150nm sur un substrat en silicium à incidence normale et à une fluence de 58mJ/cm^2 et b) vue en coupe de la zone pointillée. c) Calcul de l'amplification de champ à la surface du silicium pour le même système. a est le rayon de la nanosphère. Tiré de [16].

Eversole *et al.* [16] présentent des résultats très précis de la morphologie des trous obtenus avec des nanoparticules d'or de 150nm sur substrat de silicium, mesurés avec un AFM. Ses résultats expérimentaux sont comparés au calcul d'amplification de champ dans la figure 1-6. Ses résultats sont utilisés afin de démontrer que le trou est un résultat direct de l'amplification. Cependant, cette conclusion est discutable. En effet, la partie b) montre bien qu'il n'y a qu'un seul trou sous le centre de la particule. Or, le profil d'amplification aurait laissé supposer l'ablation de 2 trous avec une zone relativement peu ablatée au centre. La symétrie en deux lobes est observée, mais les deux lobes du nanotrou sont des bosses et non des trous. De plus, en étudiant plus attentivement les échelles, on remarque que la position des bosses correspond assez bien à la position des maxima d'intensité. Ce résultat est plutôt contre-intuitif. On pourrait argumenter que ces bosses sont dues à la redéposition de l'or, mais il est quand même non trivial d'expliquer pourquoi cet or s'est déposé majoritairement dans une zone où l'éjection de silicium devrait être maximale, à la lumière du profil d'amplification uniquement. Ça laisse supposer que le processus est plus compliqué et nécessite l'ajout d'autres phénomènes au modèle.

Ensuite, tel que pouvant être observé dans la figure 1-5 e), la pénétration du champ électrique dans le substrat peut être très faible. Or, bien que dans tous les articles on ne modélise le système que comme une nanostructure sur une surface, on sait qu'en réalité il est possible qu'une mince couche d'oxyde soit présente à la surface du substrat et, dans le cas de particules colloïdales, on peut s'attendre à ce qu'une couche de surfactant soit présente à la surface des nanostructures. Un surfactant est habituellement nécessaire lors de la synthèse chimique de nanostructures et par la suite pour prévenir l'agglomération. Ces correctifs sont minimes, on parle ici de couche de l'ordre du nanomètre. Cependant, pour un champ évanescent pénétrant dans le substrat sur une distance de quelques nanomètres, on peut s'attendre à ce que ces couches apportent des différences significatives. Ce point est abordé au chapitre 4.

Finalement, bien que l'amplification en champ proche soit assurément la cause de la nanoablation, elle peut l'être de plusieurs façons et peu d'articles dans la littérature traitent du processus entraînant l'ablation. En effet, il se peut que l'ablation soit due à l'absorption de la lumière directement dans le substrat, dans la zone où il y a amplification, mais il se peut aussi que ce soit l'absorption dans la nanoparticule qui soit à la base du phénomène. Il pourrait y avoir

conduction thermique ou diffusion de porteurs de charges excités à partir de la nanostructure ou encore génération d'une onde de pression partant de la particule.

Un seul article étudie brièvement cette problématique. Nedyalkov *et al.* [19] suggère que le chauffage de la particule soit à l'origine de l'ablation pour un substrat diélectrique. Pour un substrat de Si, des trous avec une symétrie radiale sont obtenus avec une polarisation circulaire, mais pas avec une polarisation linéaire, comme le profil d'amplification observé dans le substrat. Il est donc probable que l'amplification de champ dans le substrat soit bien à la base de l'ablation. Cependant, des trous à symétrie radiale sont obtenus avec une polarisation linéaire pour un substrat de PMMA et laissent supposer une modification du substrat due au chauffage de la particule. Il est aussi à noter que dans le cas de substrat diélectrique, l'amplification de champ est beaucoup moins localisée. Finalement, Heltzel *et al.* [24] présente les résultats obtenus avec des nanoparticules déposées sur du PMMA, un matériau absorbant très faiblement la lumière à 532nm. N'obtenant pas de trou, il en tire la conclusion que le chauffage de la particule n'est pas suffisant pour entraîner l'ablation. Le fait que plusieurs autres auteurs [14], [15] obtiennent des trous avec un substrat en SiO₂, qui est lui aussi peu absorbant, ou avec du PMMA vient cependant réduire la force de cet argument.

CHAPITRE 2 PRINCIPES D'INTERACTION LASER-SILICIUM ET ABLATION

Comme il a été expliqué dans le chapitre précédent, la présence d'une nanostructure entraîne une amplification du champ électrique. Si la nanostructure est à proximité d'un substrat, cette amplification entrainera l'ablation de celui-ci et la formation de trous localisés sous les nanostructures. Cependant, cette amplification n'est pas suffisante à elle seule pour expliquer le phénomène. La façon dont cette énergie est absorbée par le silicium est aussi très importante comme ce mémoire tente de le démontrer. Cet aspect n'a jamais été considéré dans les articles traitants d'ablation amplifiée en champ proche.

Puisqu'aucun article ne traite de l'interaction laser-matière appliquée à la nanoablation, cette section introduira l'ablation conventionnelle dans le silicium. Les concepts développés ici devraient facilement être transposables au problème qui nous intéresse. Cependant, plusieurs aspects souvent négligés dans la littérature doivent ici être impérativement considérés, principalement à cause de la très grande localisation de l'énergie comparativement à l'ablation conventionnelle.

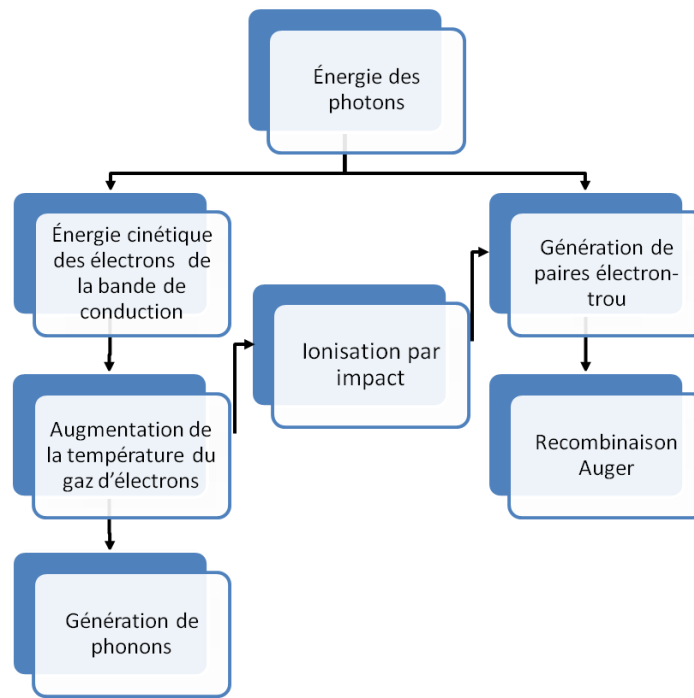


Figure 2-1: Représentation schématique de l'interaction laser-matière. Adapté de [42].

La figure 2-1 présente un résumé des étapes aboutissant à l'ablation de la matière, étapes qui seront expliquées dans les sections suivantes. Dans ce chapitre, il sera tout d'abord question des différents processus permettant l'absorption de l'énergie lumineuse. La diffusion de cette énergie sera ensuite décrite avant que ne soit abordé le concept de couplage électron-phonon. Enfin, les différents processus par lesquels l'énergie absorbée par les atomes entraîne un changement de phase ou l'ablation du matériau seront expliqués. Le chapitre se termine par un résumé des différents temps caractéristiques de tous ces processus.

2.1 Absorption de l'énergie dans le silicium

2.1.1 Absorption linéaire

Le principal mécanisme d'absorption de photons de longueur d'onde dans le visible ou le proche infrarouge résulte de la formation de paires électron-trou [43]. Un semiconducteur cristallin est habituellement décrit comme un potentiel périodique, dû à la présence des ions et de leurs électrons de cœur, dans lequel baigne un gaz d'électrons délocalisés (pour plus de détails, voir [44]). Ces électrons peuvent alors appartenir à la bande de valence ou la bande de conduction. Un semiconducteur est caractérisé par le fait que la différence d'énergie entre ces deux bandes est faible, sans être nulle comme dans un métal. La transition entre ces niveaux est alors facilement réalisée. À la température de la pièce, l'énergie thermique seule est suffisante pour peupler légèrement la bande de conduction, mais surtout, une excitation lumineuse à une énergie suffisante peut elle aussi exciter des paires électron-trou. La figure 2-2 montre la structure de bandes du silicium.

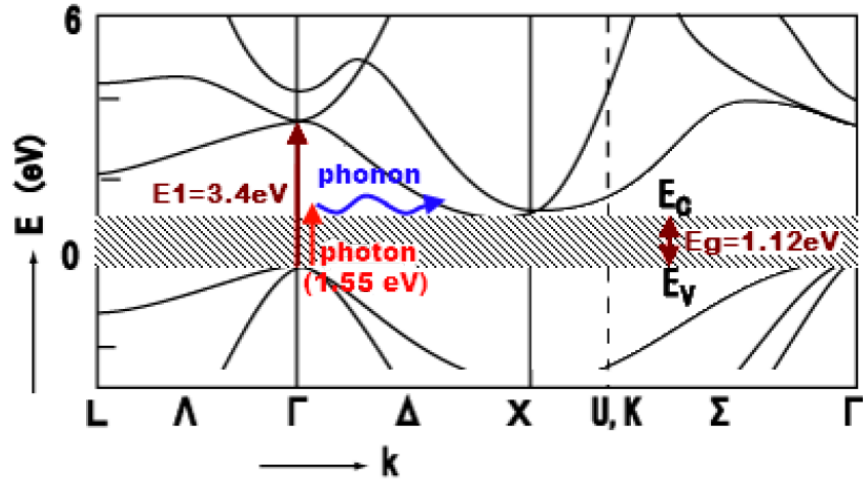


Figure 2-2 Diagramme de bande du silicium (image modifiée par [45] à partir de [46])

On décrit habituellement le taux d'absorption de l'énergie avec [47]:

$$\frac{U_e}{dt} = \alpha I \qquad \frac{dN}{dt} = \frac{\alpha I}{h\nu} \qquad \text{Éq. 2-1}$$

Où U_e correspond à la densité d'énergie dans le gaz d'électrons par unité de volume, α au coefficient d'absorption linéaire, I à la puissance instantanée reçue et N à la densité d'électrons excités par unité de volume. On parle ici d'absorption linéaire, ou d'absorption à un photon, puisqu'un photon permet la création d'une paire électron-trou dans le semiconducteur. C'est pourquoi la seule différence entre ces deux équations est le facteur $h\nu$, soit l'énergie d'un photon. α est un facteur habituellement mesuré expérimentalement.

Dans le cas simple, ce coefficient d'absorption peut être directement relié à la propagation de la lumière dans le matériau. En effet, il correspond à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe [13]:

$$\tilde{n} = n - ik \qquad \alpha = 4\pi k/\lambda \qquad \text{Éq. 2-2}$$

et peut être relié à l'intensité de la lumière dans le matériau avec la loi de Beer-Lambert [13] :

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \qquad \text{Éq. 2-3}$$

Dans la littérature, à 800nm et à la température de la pièce, on trouve des coefficients d'absorption de l'ordre de 1000cm^{-1} [47–51] pour le silicium. Dans ce mémoire une valeur de 1015cm^{-1} , tiré de [49], a été utilisée.

2.1.2 Absorption non-linéaire

Dans le cas du silicium, pour la longueur d'onde qui nous intéresse, soit 800nm (1.55eV), ce schéma simple n'est cependant pas directement valide. En effet, le silicium est, comme on peut le voir sur la figure 2-2, un semiconducteur à gap indirect. Le minimum de la bande de conduction possède un nombre d'onde k non nul. Afin de passer du maximum de la bande de valence au minimum de la bande de conduction, l'électron doit donc acquérir, en plus de l'énergie de la bande interdite (1.12eV) une quantité importante de quantité de mouvement cristalline $\hbar k$. Or, bien qu'un photon à 800nm possède assez d'énergie pour dépasser la bande interdite, sa quantité de mouvement est négligeable. Le processus permettant l'excitation à un photon d'une paire électron-trou implique alors 3 particules. Un phonon possédant peu d'énergie, mais une grande quantité de mouvement est nécessaire à la transition.

Ce phénomène fait en sorte que l'absorption simultanée de deux photons, un processus non linéaire, devient importante dans le cas du silicium, surtout aux fluences élevées où il y a ablation, puisque ce phénomène dépend quadratiquement de l'intensité lumineuse reçue. Avec deux photons, la transition directe (3.4eV) est presque possible. Ce dernier prend aussi de l'importance à cause de la durée d'impulsion concernée (120fs). Avec un laser femtoseconde, l'intensité lumineuse instantanée est beaucoup plus grande pour une même fluence.

Avec l'absorption 2-photons, l'équation 2-1 devient [47]:

$$\frac{dU_e}{dt} = \alpha I + \beta I^2 \qquad \frac{dN}{dt} = \frac{\alpha I}{h\nu} + \frac{\beta I^2}{2h\nu} \qquad \text{Éq. 2-4}$$

Avec β le coefficient d'absorption 2-photons. Ce coefficient prend lui aussi des valeurs qui peuvent varier significativement dans la littérature pour une impulsion à 800nm. Le tableau 2-1 en fait un rapide survol.

Tableau 2-1: Coefficients d'absorption non linéaire rencontrés dans la littérature

β à 300K [cm/GW]	Source principale
2	[52]
9	[53]
6,8	[54]
10	[55]
1	[56]

On remarque que des valeurs très disparates sont utilisées pour ce coefficient, car ce coefficient ne peut être mesuré aussi directement que α . Sa valeur n'est donc probablement pas très précise, surtout à 800nm puisque, correspondant à une énergie près de l'énergie de la transition directe, ce coefficient doit avoir une forte variation en fonction de la longueur d'onde. Le résultat de 2cm/GW obtenus par Bristow *et al.* [52] semble le plus fiable puisque correspondant à une mesure plus directe. C'est cette valeur qui a été utilisée dans ce mémoire.

En utilisant $\beta=2\text{cm/GW}$ et $\alpha=1015\text{cm}^{-1}$, on trouve que les taux de génération de charges linéaire et non linéaire selon l'équation 2-4 deviennent égaux pour un champ électrique $|E|^2$ de $2 \times 10^{18} \text{V}^2/\text{m}^2$. On verra plus tard que cette valeur est très facilement atteinte, même avec de faibles fluences, dans les simulations de nanoablation, d'où l'importance d'inclure l'absorption non linéaire dans les calculs.

2.1.3 Considérations pour l'absorption d'ondes non-planes

Dans la plupart des articles traitants de l'ablation lumineuse, le transport d'énergie lumineuse est présenté sous la forme d'une intensité I , comme dans l'équation 2-4. Cette façon de faire fonctionne bien en 1D, dans le cas de l'ablation d'une surface. La lumière pénètre dans le matériau avec une intensité initiale et est atténué en fonction des coefficients d'absorption α et β . Cependant, en présence de nanostructures, la distribution de l'énergie varie aussi en fonction des phénomènes plasmoniques. Afin de calculer l'effet d'une nanoparticule sur la lumière, on peut par exemple résoudre une équation d'Helmoltz du type :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \mathbf{E} = 0 \quad \text{Éq. 2-5}$$

où $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. C'est l'équation qu'utilise, par exemple, *COMSOL* pour des problèmes de type *Scattered harmonic propagation* comme celui-ci. Cette équation peut facilement être dérivée à partir de deux des équations de Maxwell soit :

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad \text{Éq. 2-6}$$

et en considérant $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ et des champs harmoniques du type $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$. L'équation 2-5 requiert néanmoins l'approximation additionnelle que la conductivité ne dépend pas du temps dans la dérivée de \mathbf{J} . Cette approximation est généralement raisonnable puisque \mathbf{E} varie beaucoup plus rapidement (en $i\omega$) en fonction du temps, que σ qui ne dépend habituellement que de $|\mathbf{E}|$, excluant ainsi sa rapide variation en temps.

L'équation 2-5 fournit \mathbf{E} . Il faut donc pouvoir calculer le I équivalent puisque les équations décrivant l'absorption d'énergie lumineuse utilisent ce dernier. Cela pose problème dans la littérature concernant la nanoablation. Puisqu'on ne peut aisément caractériser la nanoablation avec I , plusieurs publications utilisent $|\mathbf{E}|^2$ comme métrique décrivant le phénomène, alors que d'autres utilisent le vecteur de Poynting \mathbf{S} (voir section 1.3). En pratique, la plupart de ces articles ne font que comparer la forme de l'amplification de \mathbf{E} ou \mathbf{S} avec la forme du trou d'une façon qualitative. Puisque les résultats obtenus avec \mathbf{S} ou \mathbf{E} sont similaires pour des nanosphères, cette façon de faire ne pose pas problème. Ce n'est cependant pas le cas pour des nanobâtons, comme remarqué par Harrison *et. al.* [10]. Ce problème a amené ces auteurs à affirmer, sur des bases expérimentales, que \mathbf{S} est la métrique décrivant le mieux le phénomène. Qu'en est-il théoriquement? Ce sujet a été traité dans un article de notre groupe [11]. Je vais ici en présenter l'idée générale. Une autre façon d'arriver à la même conclusion est présentée dans l'annexe 2.

Ce qui devrait théoriquement être important pour l'ablation est l'absorption d'énergie par le matériau. Comme on le sait, un champ magnétique ne peut habituellement pas faire de travail puisqu'il exerce une force perpendiculaire à la direction de déplacement. La force électromagnétique pouvant fournir un travail est $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$. La puissance fournie par cette force,

ou le taux de transfert d'énergie, est alors $\dot{W} = q\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}$, soit un courant multiplié par le champ électrique. Dans tout livre d'électrodynamique classique comme [57], on trouvera que, de façon générale, le taux de transfert d'énergie est donné par :

$$\frac{dW}{dt} = \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad \text{Éq. 2-7}$$

Dans le cas de champs harmoniques, \mathbf{J} et \mathbf{E} auront la forme :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{J}(\mathbf{r})e^{i\omega t}] = \frac{1}{2}[\mathbf{J}(\mathbf{r})e^{i\omega t} + \mathbf{J}^*(\mathbf{r})e^{-i\omega t}] \quad \text{Éq. 2-8}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}] = \frac{1}{2}[\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t} + \mathbf{E}^*(\mathbf{r})e^{-i\omega t}] \quad \text{Éq. 2-9}$$

En utilisant ces identités, on trouve :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \text{Re}(\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) \\ &= \frac{1}{4} \text{Re}[\mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{2i\omega t} + \mathbf{J}^*(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{J}(\mathbf{r})\mathbf{E}^*(\mathbf{r}) + \mathbf{J}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r})e^{-2i\omega t}] \\ &= \frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{2i\omega t} + \mathbf{J}^*(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad \text{Éq. 2-10}$$

Et si on ne s'intéresse maintenant qu'à la moyenne temporelle du travail :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{J}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})] \quad \text{Éq. 2-11}$$

Qui correspond alors à la façon dont le travail fourni par une onde électromagnétique harmonique doit être calculée.

La définition habituelle de \mathbf{J} est :

$$\mathbf{J} = \sigma^T \mathbf{E} \quad \text{Éq. 2-12}$$

Où σ^T peut s'appliquer autant aux matériaux conducteurs que non conducteurs. En effet, la conductivité peut être considérée comme l'analogue de la fonction diélectrique complexe en utilisant la définition suivante [58]:

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{i\sigma^T}{\epsilon_0\omega} \quad \text{Éq. 2-13}$$

σ^T est alors une conductivité complexe et peut être autant utilisé que la permittivité complexe $\hat{\epsilon}$ afin de décrire les propriétés optiques. Cette conductivité généralisée est détaillée dans l'annexe 2. Le travail réel, tel qu'illustré par l'Éq. 2-11 sera donné par la partie réelle de la conductivité complexe d'où :

$$\sigma = \omega\epsilon''\epsilon_0 = 2\omega nk\epsilon_0 \quad \text{Éq. 2-14}$$

Où ϵ'' est la partie imaginaire de la constante diélectrique.

En utilisant cette définition de \mathbf{J} , il apparaît clairement que $|\mathbf{E}|^2$ est une meilleure métrique que \mathbf{S} pour l'ablation. En effet :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2}\sigma|\mathbf{E}|^2 \quad \text{Éq. 2-15}$$

Si l'absorption est linéaire, σ ne dépend pas de \mathbf{E} et le taux d'absorption d'énergie est proportionnel à $|\mathbf{E}|^2$. L'utilisation de $|\mathbf{E}|^2$ est donc justifiée pour caractériser l'ablation. Dans le cas du silicium $|\mathbf{E}|^2$ n'est cependant qu'une approximation puisque l'absorption non linéaire est importante.

Pourquoi alors \mathbf{S} est-il parfois utilisé? Comme on pourra l'apprendre dans tout bon livre d'électromagnétisme [57], \mathbf{S} peut être calculé avec

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad \text{Éq. 2-16}$$

et est un vecteur orienté dans la direction de la propagation et prenant des unités de puissance par unité d'aire. Sa grandeur est donc équivalente à I .

Le théorème de Poynting décrit la conservation de l'énergie électromagnétique [13], [57] :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} = -\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad \text{Éq. 2-17}$$

où u est la densité d'énergie contenue dans le champ électromagnétique. Dans le cas stationnaire, par exemple avec une impulsion laser continue, u ne varie pas et on a

$$\nabla \cdot \mathbf{S} = -\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad \text{Éq. 2-18}$$

Cela signifie que, pour une irradiation constante, le flux d'énergie entrant ou sortant $\nabla \cdot \mathbf{S}$ d'un volume est égal au taux de travail réalisé dans ce volume c'est-à-dire au taux de conversion de l'énergie électromagnétique en énergie mécanique ou thermique. On voit donc que la quantité d'énergie absorbée $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$ n'est pas proportionnelle à \mathbf{S} , mais plutôt à $\nabla \cdot \mathbf{S}$. En effet, \mathbf{S} décrit une puissance par unité d'aire alors que l'absorption d'énergie se fait dans un volume.

Dans le cas d'ablation de surface sans effet plasmonique, le problème est unidimensionnel, l'énergie électromagnétique étant constante dans un plan. Dans ce cas, parler d'absorption par unité d'aire est valide. \mathbf{S} prendra la forme de l'équation 2-3 et on aura $\nabla \cdot \mathbf{S} = \alpha|\mathbf{S}|$. Dans ce cas, utiliser le vecteur de Poyting pour décrire l'absorption d'énergie est valide, \mathbf{S} en est effectivement proportionnel. En présence d'effet plasmonique cependant, \mathbf{S} prend une forme compliquée variant différemment dans chaque dimension et n'est plus proportionnel à sa divergence.

Dans la littérature, les coefficients d'absorption des matériaux sont donnés pour une puissance par unité d'aire I . Puisque l'énergie est absorbée par un volume, il est incorrect de seulement remplacer I par \mathbf{S} dans l'équation 2-4 pour résoudre un problème tridimensionnel comme la nanoablation. Dans le cas linéaire, on peut cependant évaluer σ en fonction de α avec l'équation 2-2 et l'équation 2-14. On trouve :

$$\sigma = c n \alpha \epsilon_0 \quad \text{Éq. 2-19}$$

On peut ensuite définir un I équivalent en fonction de $|\mathbf{E}|^2$. En effet, dans le cas non plasmonique 1D, on a :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} \sigma |\mathbf{E}|^2 = \frac{dU_e}{dt} = \alpha I \quad \text{Éq. 2-20}$$

On trouve donc:

$$I = \frac{1}{2}cn\epsilon_0|\mathbf{E}|^2 \quad \text{Éq. 2-21}$$

qui sera notre définition de I dans le calcul de l'absorption.

2.1.4 Absorption dans le silicium excité

L'absorption d'énergie par un semiconducteur entraîne l'excitation d'électrons dans la bande de conduction. Or la présence d'électrons dans la bande de conduction est ce qui différencie habituellement un semiconducteur d'un métal. On pourrait donc s'attendre à ce que le comportement optique du silicium, après excitation, s'approche de celui d'un métal, ce qui implique un plus grand coefficient de réflexion ainsi qu'une beaucoup plus faible longueur de pénétration optique. Il est donc important, surtout aux fluences élevées où il y a ablation, de considérer l'effet de ces électrons libres sur la conductivité.

L'absorption produite par ces charges libres est souvent appelée effet Bremsstrahlung inverse [59] puisqu'elle est l'analogue de l'effet Bremsstrahlung, l'émission de radiation par des charges en décélération. En effet, cette absorption aura pour effet principal l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons libres. Dans la littérature sur l'interaction laser-silicium, elle est traitée de deux façons.

La première façon consiste à utiliser les résultats expérimentaux de Svantesson [60]. La bande de conduction peut pratiquement être considérée comme un continuum d'énergie. Les électrons excités peuvent donc en principe absorber des photons de n'importe quelle longueur d'onde. Chaque photon pourra être absorbé individuellement. De plus, le coefficient d'absorption correspondant devrait augmenter en fonction de la densité de paires électron-trou. Dans ces circonstances, l'équation 2-4 devient [47] :

$$\frac{dU_e}{dt} = (\alpha + N\Theta)I + \beta I^2 \quad \text{Éq. 2-22}$$

où Θ est le coefficient d'absorption des électrons de conduction. Svantesson a évalué sa valeur à $(5.1 \pm 0.4) \times 10^{-18} \text{cm}^2$. Ses calculs négligent cependant β et, selon Svantesson, ne sont valides que pour des concentrations $N < 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et pour des concentrations de photons par unité de surface plus petites que 10^{18}cm^{-2} . Cette concentration de photons, à 800nm, correspond à une fluence de

248mJ/cm². Si on considère que l'ablation du silicium se produit autour de 380mJ/cm², l'utilisation de cette valeur comme dans [42], [47], [53], [61] est alors contestable.

L'autre méthode consiste à considérer les électrons excités comme un gaz décrit par le modèle de Drude. Selon ce modèle, la conductivité dans un champ électrique oscillant, par exemple une onde électromagnétique, prend la forme [44] :

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau_D}{m} \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad \text{Éq. 2-23}$$

où m est la masse effective des électrons et τ_D est le temps moyen de libre parcours entre deux collisions. Cela donne en utilisant l'équation 2-13 :

$$\hat{\epsilon} = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0\omega^2 m} \frac{1}{\frac{i}{\omega\tau_D} - 1} \quad \text{Éq. 2-24}$$

Ce résultat a été utilisé par Solokowski-Tinten *et al.* [62] pour calculer une correction à la fonction diélectrique du silicium :

$$\hat{\epsilon}_{Drude} = \hat{\epsilon}_g - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{1}{i\frac{1}{\omega\tau_D} - 1} \quad \text{Éq. 2-25}$$

où $\hat{\epsilon}_g$ est la permittivité complexe du silicium non excité et où

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_{opt}^* m_e}} \quad \text{Éq. 2-26}$$

m_{opt}^* est ici la masse effective optique des électrons. Les valeurs utilisées par Solokowski-Tinten *et al.* pour m_{opt}^* et τ_D sont respectivement 0.18 et 1.1fs. Il est à noter que, comparativement à la méthode de Svantesson, la présence d'électrons libres va ici aussi affecter la partie réelle de la fonction diélectrique et non seulement l'absorption, qui est liée à la partie imaginaire. La réflectivité est donc elle aussi modifiée. De plus, il est aussi important de considérer ce phénomène lors de calculs électromagnétiques, la variation de $\hat{\epsilon}$ pouvant être très significative.

Malgré la simplicité du modèle, Solokowski-Tinten *et al.* [62] affirme pouvoir prédire très précisément les expériences de réflectivité résolues en temps du silicium. Cette méthode est aussi utilisée par [63] pour évaluer l'absorption non linéaire dans le silicium.

On peut calculer une absorption linéaire équivalente pour ces les deux méthodes de calcul d'effet Bremsstrahlung inverse. On aura

$$\alpha_{\text{Svantesson}} = \alpha + N\Theta \quad \alpha_{\text{Drude}} = \frac{4\pi}{\lambda} k_{\text{Drude}} \quad \text{Éq. 2-27}$$

où l'identité suivante peut être utilisée pour calculer k_{Drude} .

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\text{Re}(\hat{\epsilon})^2 + \text{Im}(\hat{\epsilon})^2} - \text{Re}(\hat{\epsilon})}{2}} \quad \text{Éq. 2-28}$$

où on utilisera $\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_{\text{Drude}}$. Les résultats obtenus en fonction de la densité de charges N sont présentés dans le graphique suivant. On remarque que pour des densités inférieures à 10^{19}cm^{-3} , l'effet des charges libres est négligeable. Cependant, il domine largement l'absorption intrinsèque si des densités plus élevées sont obtenues. Il est à noter que, en comparaison, la densité d'électrons de valence totale dans le silicium est de l'ordre de $2 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$. Finalement, des densités supérieures à 10^{19}cm^{-3} sont abondamment mentionnées dans la littérature concernant l'irradiation femtoseconde du silicium (par exemple [55], [61], [64], [65]).

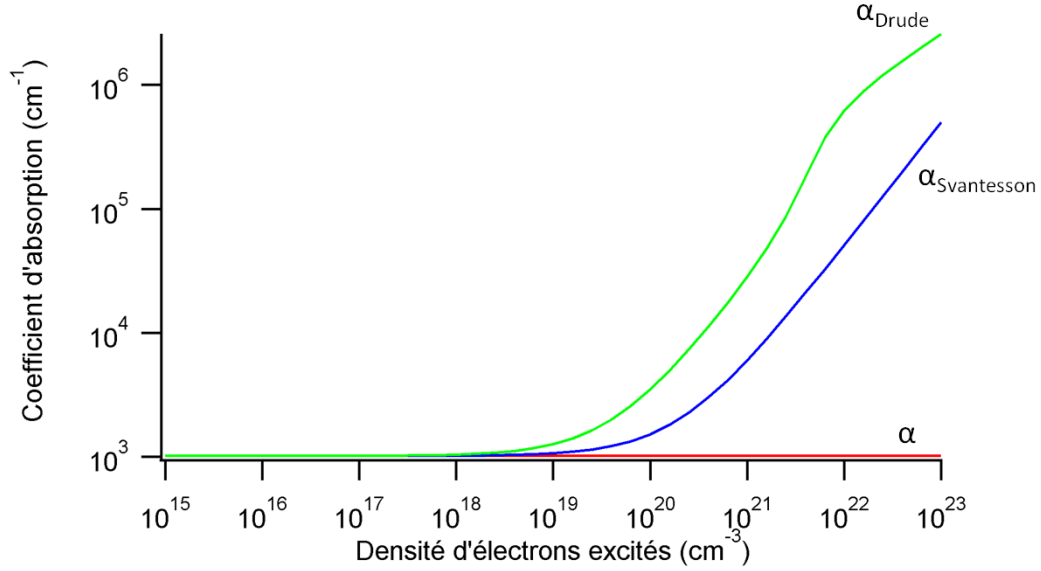


Figure 2-3: Comparaison entre l'absorption linéaire α et l'absorption incluant l'effet des charges libres pour deux modèles différents ($\alpha_{Svantesson}$ et α_{Drude}). Calculé dans le cadre de ce mémoire.

2.2 Diffusion et relaxation

Le taux de collisions entre les électrons excités dans la bande de conduction est très élevé. On parle de temps de collision de l'ordre de 10fs [66]. Pour des impulsions femtosecondes, la thermalisation des électrons se fait donc durant l'impulsion. Cependant, le couplage avec le réseau est beaucoup plus lent, comme il sera traité dans la section 2.3. De plus, on rapporte dans la littérature l'apparition d'une plume d'ablation après environ 10ps [47]. Cette différence entre le nuage électronique et le réseau est habituellement considérée par l'utilisation d'un modèle à deux températures pour décrire l'interaction laser-matière dans des échelles de temps de l'ordre de la femtoseconde ou de la picoseconde [42], [53], [61], [65], [67], [68]. On a alors une température T_l pour le réseau et une température T_e pour le gaz électronique, les deux pouvant être différents de plusieurs ordres de grandeur.

En utilisant l'approximation du temps de relaxation des équations de transport de Boltzmann, van Driel [42] et Chen *et al.* [61] ont élaboré un modèle permettant de décrire la diffusion du gaz électronique excité après irradiation. Les paires électron-trou peuvent être

décrites par un quasi-niveau de fermi ψ_e et ψ_h pour les électrons et les trous respectivement. Dans cette optique, la densité de charge N_c , électrons ou trous, sera décrite par :

$$N_c = 2 \left(\frac{m_c^* k_B T_c}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \mathcal{F}_{1/2}(\eta_c) \quad \text{Éq. 2-29}$$

où m_c^* correspond à la masse effective, et \mathcal{F} à l'intégrale de Fermi [69], définie comme :

$$\mathcal{F}_j(\eta_c) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^j}{1 + e^{\varepsilon - \eta_c}} d\varepsilon \quad \text{Éq. 2-30}$$

où Γ correspond à la fonction gamma. Cette intégrale peut être calculée numériquement, par exemple en utilisant le programme Matlab *FD_int_num.mat* écrit par Raesong Kim, disponible sur internet [70].

η_c dans les équations précédentes est le niveau de Fermi réduit [42]. Il correspond pour les électrons et les trous respectivement à :

$$\eta_e = \frac{\psi_e - E_c}{k_B T_e} \quad \eta_h = \frac{E_v - \psi_h}{k_B T_h} \quad \text{Éq. 2-31}$$

où E_c et E_v sont l'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement. η_c étant habituellement inconnu, l'équation 2-29 ne peut être directement utilisée afin de relier la densité de porteurs de charge avec leur température. Cependant, si on connaît N et T_c , η_c peut être déduit. C'est plutôt dans ce sens que l'équation 2-29 sera utilisée.

Pour un plasma de paires électron-trou généré par laser, les trous et les électrons sont produits simultanément. La quantité totale des deux types de porteurs sera donc égale. De plus, les forces électrostatiques vont empêcher toute variation significative entre leur distribution spatiale et leur densité de courant. Finalement, à l'équilibre, leurs températures seront équivalentes.

$$N = N_e = N_h \quad J_c = J_e = -J_h \quad T_c = T_e = T_h \quad \text{Éq. 2-32}$$

À partir de cette affirmation on pourra écrire les équations décrivant la diffusion de paires électron-trou. La densité de courant des charges est donnée de façon générale par [42]

$$J = -D_a \left[\nabla N + \frac{N}{k_B T_c} \left(\frac{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e)}{\mathcal{F}_{-1/2}(\eta_e)} + \frac{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_h)}{\mathcal{F}_{-1/2}(\eta_h)} \right) \nabla E_g + \frac{N}{T_c} \left(\frac{2 \left(\frac{\mathcal{F}_1(\eta_e)}{\mathcal{F}_0(\eta_e)} + \frac{\mathcal{F}_1(\eta_h)}{\mathcal{F}_0(\eta_h)} \right)}{\frac{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e)}{\mathcal{F}_{-1/2}(\eta_e)} + \frac{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_h)}{\mathcal{F}_{-1/2}(\eta_h)}} - \frac{3}{2} \right) \nabla T_c \right] \quad \text{Éq. 2-33}$$

avec D_a le coefficient de diffusion ambipolaire dans le matériau qui peut dépendre de la température et de η_c . Il est à noter que dans ce mémoire, la densité de courant J_c n'est pas définie en Coulomb par seconde, mais bien en charges par seconde. On utilise ce coefficient puisqu'il est question de diffusion simultanée d'électrons et de trous et non d'un seul type de porteur de charge indépendamment de l'autre. Les intégrales de Fermi doivent être vues comme des fonctions de N et T_c puisque η_c sera calculé à partir de l'équation 2-29. Beaucoup d'auteurs [47], [53], [65] négligent les termes en ∇E_g et ∇T_c pour ne garder que le courant de diffusion conventionnel en ∇N . Il est à noter que ∇E_g peut être réécrit en fonction de ∇N et ∇T_c , E_g dépendant de ces deux variables. Les termes en ∇E_g et ∇T_c sont généralement beaucoup moins importants que le terme dépendant du gradient de la concentration, mais peuvent tout de même, dans le cas de l'ablation standard, produire par exemple des effets de confinement de charges en freinant la diffusion [42]. Il est difficile de savoir si à priori, ces termes seront importants dans le cas de la nanoablation où la génération de charges est beaucoup plus confinée.

L'équation 2-33 permet l'évaluation de la densité de charges :

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_c = G - R \quad \text{Éq. 2-34}$$

avec G et R correspondant à la génération et la recombinaison de porteurs. La plus grande partie de la génération provient de l'absorption de l'énergie laser décrite dans l'équation 2-4. Afin de tenir compte du fait que l'absorption devrait diminuer quand une partie importante de la bande de valence sera vide, un facteur $\frac{N_v - N}{N}$, avec N_v la concentration totale l'électrons dans la bande de valence ($2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ pour le silicium), peut être ajouté, mais ne devrait pas avoir d'effet signification si le seuil d'ablation n'est pas trop dépassé [63].

G et R contiennent aussi deux autres paramètres : la recombinaison Auger et l'ionisation par impact. La recombinaison Auger est un processus par lequel un électron et un trou recombinent et fournissent l'énergie ainsi libérée à un troisième porteur de charge. Ce processus,

est peu important à faible N , le temps de recombinaison correspondant diminuant en N^{-2} [71], mais peut devenir important dans le cas d'excitation intense du matériau, comme dans le cas de l'ablation laser. Ce temps de recombinaison sature cependant autour de 6ps, sa valeur minimale, à cause de l'écrantage de l'interaction coulombienne entre les charges par le plasma [43]. L'ionisation par impact est l'excitation d'électrons par impacts avec un électron de la bande de conduction hautement énergétique. Ce phénomène va donc dépendre de la concentration N et de l'énergie moyenne des porteurs (T_c) par rapport à l'énergie de la bande interdite, la collision devant fournir au moins cette énergie afin de libérer un deuxième électron. Le détail précis des coefficients utilisés pour décrire ces deux processus peut être trouvé dans le tableau 2-1 (section 4.1.1.2). La recombinaison électron-trou conventionnelle pour produire un photon est habituellement négligée puisque le temps de recombinaison dans le silicium est de l'ordre de la nanoseconde et se produit donc dans des échelles de temps plusieurs ordres de grandeurs plus longues [72].

Sachant comment les charges diffusent, on peut maintenant évaluer l'équation décrivant leur température. La température électronique est reliée à la densité d'énergie électronique par [42]

$$U_c = NE_g + \frac{3}{2} Nk_B T_c \left(\frac{\mathcal{F}_{3/2}(\eta_e)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e)} + \frac{\mathcal{F}_{3/2}(\eta_h)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_h)} \right) \quad \text{Éq. 2-35}$$

Cette équation décrit l'énergie totale, cinétique et potentielle. U_c varie en fonction du temps selon [42]

$$\frac{\partial U_c}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{W} - k_c \nabla T_c) = Q - \frac{C_c(T_c - T_l)}{\tau_{ep}} \quad \text{Éq. 2-36}$$

avec τ_{ep} le temps de couplage avec le réseau, expliqué plus en détail dans la section 2.3, T_l la température du réseau, \mathbf{W} la densité de courant de l'énergie analogue à \mathbf{J}_c , C_c la capacité thermique des charges et Q l'absorption d'énergie lumineuse. \mathbf{W} et C_c sont décrit par [42], [61] :

$$\mathbf{W} = E_g + 2k_B T_c \left(\frac{\mathcal{F}_1(\eta_e)}{\mathcal{F}_0(\eta_e)} + \frac{\mathcal{F}_1(\eta_h)}{\mathcal{F}_0(\eta_h)} \right) \quad \text{Éq. 2-37}$$

$$C_c = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{\mathcal{F}_{3/2}(\eta_e)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e)} + \frac{\mathcal{F}_{3/2}(\eta_h)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_h)} - \eta_e \left(1 - \frac{\mathcal{F}_{3/2}(\eta_e)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e)} \frac{\mathcal{F}_{-1/2}(\eta_e)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_e)} \right) - \eta_h \left(1 - \frac{\mathcal{F}_{3/2}(\eta_h)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_h)} \frac{\mathcal{F}_{-1/2}(\eta_h)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta_h)} \right) \right] + N \frac{\partial E_g}{\partial T_c} \quad \text{Éq. 2-38}$$

Les équations décrites dans cette section peuvent être grandement simplifiées si on considère un gaz de paires électron-trou non dégénéré et donc suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann. Dans cette situation on peut prendre la limite $\eta_c \ll -1$, limite pour laquelle les intégrales de Fermi deviennent constantes. C'est ce qui est fait comme approximation dans le chapitre 4. Cette approximation peut sembler exagérée puisqu'on s'attend à l'excitation d'une très grande quantité d'électrons dans la bande de conduction lors de l'ablation. On pourrait donc croire à une bande de conduction hautement dégénérée. Cependant, il est important de prendre en compte que ces électrons sont aussi à très haute température, pouvant atteindre 10^5 K . Les niveaux occupés ne seront donc pas uniquement les niveaux de basse énergie de la bande de conduction. Il est donc probable qu'on soit en présence d'électrons dégénérés de façon négligeable et c'est ce que nous avons observé numériquement. Utiliser les équations incluant la dégénérescence n'affecte pas les distributions d'énergie et de porteurs qui seront présentées au chapitre 4.

2.3 Temps de couplage électron-phonon

Le dernier terme de l'équation 2-36 correspond au transfert d'énergie du gaz de paires électron-trou aux ions du matériau. Ce transfert vise à rétablir l'équilibre thermique entre les porteurs et le réseau. Un phonon ayant typiquement peu d'énergie (quelques dizaines de meV), la relaxation d'un électron hautement excité jusqu'au bas de la bande de conduction nécessite la génération d'une grande quantité de phonons. À l'équation 2-36 peut être associée l'équation complémentaire de l'énergie dans le réseau U_l

$$\frac{\partial U_l}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_l \nabla T_l) = \frac{C_c (T_c - T_l)}{\tau_{ep}} \quad \text{Éq. 2-39}$$

$$U_l = C_l T_l \quad \text{Éq. 2-40}$$

avec C_l la chaleur spécifique du matériau et k_l la conductivité thermique. Un modèle plus complet pourrait considérer séparément le transfert aux modes optiques et aux modes

acoustiques de vibration comme dans [47]. On peut cependant s'attendre à ce que le transfert des électrons hautement énergétique aux phonons se fasse initialement dans les modes optiques [42], ceux-ci possédant de plus hautes énergies.

τ_{ep} correspond au temps de couplage électron-phonon. Il donne un ordre de grandeur sur le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre thermique entre les phonons et le gaz de porteurs excités. Si on néglige k_l dans l'équation 2-39, la solution devient approximativement exponentielle et τ_{ep} est le temps nécessaire pour transférer $1/e=37\%$ de l'énergie thermique des électrons. Typiquement, l'équilibre est atteint après 1-10ps.

Dans certains articles traitant d'interaction laser-matière, ce paramètre est considéré constant à 0.5ps [42], [47] pour le silicium. Plusieurs autres par contre [53], [61], [65], utilisent une forme plus précise incluant sa variation en fonction de la densité de porteur excité. Il prend alors la forme

$$\tau_{ep} = \tau_0 \left[1 + \left(\frac{N}{N_{c,\tau}} \right)^2 \right] \quad \text{Éq. 2-41}$$

où τ_0 est sa limite à faible densité et $N_{c,\tau}$ la densité critique où la dépendance en N quadratique commence à être importante. Cette dépendance du temps de couplage avec la densité est expliquée par E. Yoffa dans [43]. Elle provient d'un écrantage des transitions électroniques de faible énergie à l'intérieur de la bande de conduction qui entraîne la création d'un phonon.

La plupart des mesures expérimentales de τ_0 donnent une valeur autour de 250fs [54], [55], [73]. Pour $N_{c,\tau}$, la plupart des articles traitant directement d'ablation ou d'absorption dans le silicium [53], [65] utilisent la valeur théorique d'environ $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ calculée par E. Yoffa [43]. Il existe aussi des mesures expérimentales indirectes de ce paramètre, la densité ne pouvant habituellement pas être obtenue facilement. Sjodin *et al.* [55] ont calculé un $N_{c,\tau}$ de $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ par une technique basée sur la réflectivité du silicium. Bien sûr cette valeur dépend directement de la justesse du modèle employé pour relier la réflectivité et la densité de porteur. Harb *et al.* [74] ont quant à eux évalué $N_{c,\tau}$ à $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ à partir d'une mesure de diffraction d'électrons et en se basant sur les résultats de [54], [55], [75] pour τ_0 . Dans tous ces cas, $N_{c,\tau}$ est facilement atteint dans le cas de l'ablation laser femtoseconde. Cette dépendance ne peut être négligée, particulièrement dans le cas de la nanoablation, à cause de la forte localisation des charges.

2.4 Changements de phase et ablation

Les mécanismes d'ablation impliqués dans l'interaction entre un laser et un semiconducteur dépendent beaucoup de la durée de l'impulsion laser. Ainsi, les mécanismes rencontrés seront différents dans le cas d'impulsion femtoseconde ou nanoseconde. L'intérêt principal des lasers femtosecondes réside dans le fait que la durée de l'excitation est inférieure au temps de couplage électron-phonon. Comparativement à une excitation nanoseconde, cette différence réduit grandement l'effet de la diffusion thermique et permet une ablation plus limitée à la zone directement excitée, réduisant la taille de la zone thermiquement affectée (Heat affected zone) [76]. On obtient ainsi des cratères mieux définis comme on le voit sur la figure suivante dans le cas de métaux ou de diélectrique.

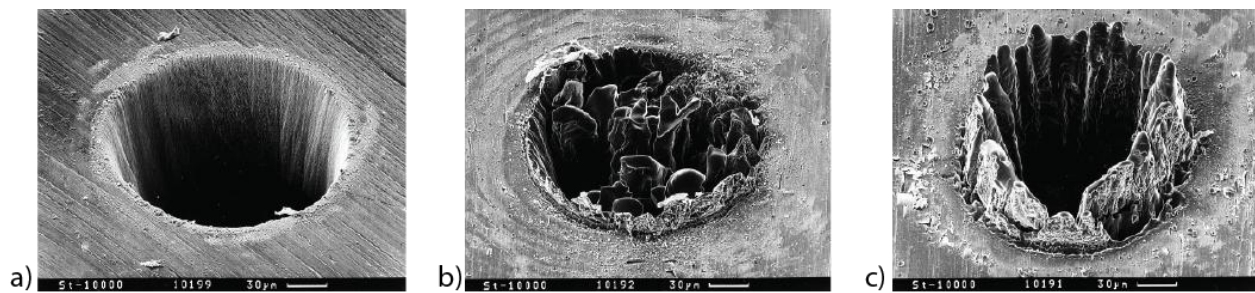


Figure 2-4 : Images SEM d'un trou percé dans une plaque d'acier de 100μm avec des impulsions à 780nm de a) 200fs, 120μJ, 0.5J/cm² b) 80ps, 900μJ, 3.7J/cm² c) 3.3ns, 1mJ, 4.2J/cm². Images tiré de [77].

Cet avantage est par contre contrebalancé dans le cas de semiconducteurs par l'apparition de structures périodiques habituellement indésirables [45] (voir figure 2-5). Ces structures apparaissent cependant uniquement après plusieurs impulsions, elles ne sont pas présentes lors de l'ablation du silicium avec une impulsion unique comme il est le cas dans ce mémoire [56].

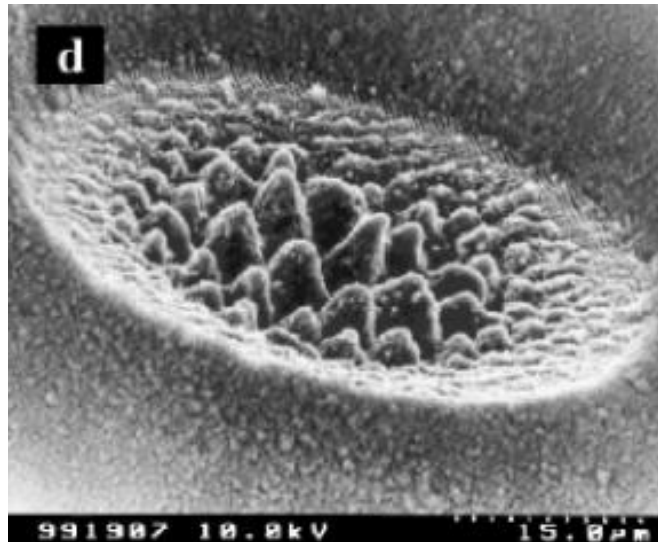


Figure 2-5 : Cratère formé dans du silicium par 100 pulses à 130fs, 800nm et 2 J/cm^2 . Tiré de [56].

De plus, l'utilisation d'impulsions femtosecondes réduit habituellement le seuil d'ablation en permettant un meilleur couplage de l'énergie avec le matériau [56]. L'énergie étant absorbée plus rapidement, la diffusion thermique a moins d'effets et des températures plus élevées dans le matériau sont obtenues. De plus, le laser n'interagit pas avec un matériau liquéfié et avec un plasma provenant de la plume d'ablation, deux phénomènes pouvant réduire la quantité d'énergie effective en augmentant la réflectivité. Enfin, le seuil de dommage laser pour les matériaux diminue avec la durée de l'impulsion et, particulièrement pour des impulsions courtes, la délimitation entre la zone ablatée et la zone intacte est très franche, le seuil d'ablation étant très bien défini. On s'attend en général à ce que le seuil d'ablation diminue avec la durée en $\tau^{1/2}$ [78], pour ne varier presque plus pour des durées inférieures à $\sim 400\text{fs}$.

Pour le silicium, en fonction de l'intensité en jeu, l'interaction avec la lumière peut être divisée en deux catégories. Si l'intensité est assez forte pour exciter rapidement une quantité importante de porteurs on observe une ablation due à des phénomènes non-thermiques. Dans le cas contraire, les phénomènes thermiques sont dominants.

En présence de phénomènes thermiques, le matériau est chauffé et il y a germination de liquide et propagation de l'interface liquide solide dans le matériau. L'ablation peut se produire par [79–84]:

- Évaporation

- Rupture par spallation : le passage d'une onde de pression dans le solide entraîne l'éjection de matière
- Explosion de phase : Germination de bulle de gaz dans le liquide
- Fragmentation : Séparation d'un fluide supercritique en gouttelette par dilution dans le vide au-dessus du substrat

Ces différents phénomènes se produisent simultanément dépendamment des pressions et températures atteintes, en fonction des chemins thermodynamiques suivis. La figure 2-6 décrit la proportion de chaque phénomène en fonction de la fluence ainsi que le résultat d'une simulation de dynamique moléculaire de l'ablation du silicium. La fragmentation est le phénomène dominant à haute fluence et l'explosion de phase est le mécanisme requérant le moins d'énergie et donc probablement celui dominant près du seuil d'ablation [85].

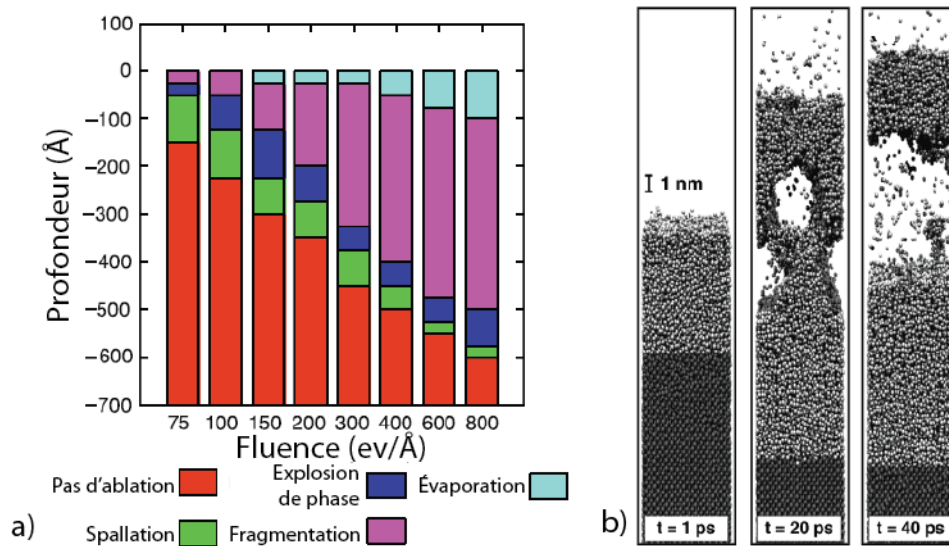


Figure 2-6 : a) Séparation des différentes régions d'un matériau en fonction du phénomène entraînant l'ablation pour une impulsion de 200fs. Adapté de [82]. b) Simulation de l'ablation du silicium pour une impulsion de 500fs, 266nm et 375mJ/cm². Tiré de [81].

Finalement, pour des impulsions femtoseconde à haute fluence, l'ablation peut être due à des phénomènes non thermiques. L'excitation rapide d'électrons dans la bande de conduction peut entraîner une instabilité du réseau cristallin. On observe alors la formation d'un liquide dans des échelles de temps inférieures au temps caractéristique de couplage électron-phonon. Par exemple, Sokolowski-tinten *et al.* [86] ont détecté la formation de silicium liquide seulement

300fs après l'irradiation laser du silicium en mesurant la réflectivité alors que Rousse et al. [87] et Siders et al. [88] arrivent à une conclusion similaire par diffraction des rayons X avec du InSb et du Ge respectivement. La limite théorique pour l'apparition de ce phénomène dans le silicium est autour de 10^{22}cm^{-3} , soit environ 10% de la densité totale de la bande de valence. La formation d'une aussi grande quantité de trous fragilise les liens atomiques. Dans ces circonstances, le passage direct de l'état solide à plasma est possible par claquage optique [89], [90]. Pour les diélectriques l'explosion de Coulomb est aussi possible, c'est-à-dire l'ablation due à la répulsion électrostatique entre les atomes ionisés [91].

2.5 Temps caractéristiques des évènements

La figure 2-7 résume les différents processus rencontrés lors de l'interaction laser-matière et les temps caractéristiques qui leur sont associés.

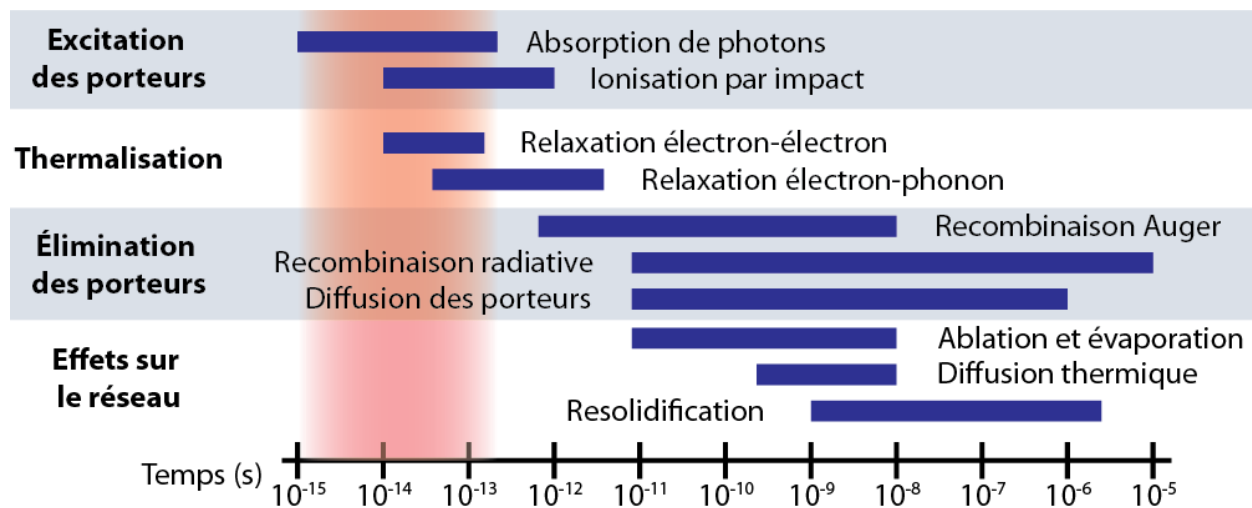


Figure 2-7 : Temps caractéristiques des évènements. La zone rouge correspond à l'impulsion laser. Adapté de [45], [92].

Bien sûr, ces processus se produisent de façon continue. Cette figure ne donne qu'une idée des plages de temps où ces processus sont les plus importants. On voit donc clairement la particularité de l'utilisation d'un laser femtoseconde. L'absorption de l'énergie et son effet sur les atomes sont bien séparés temporellement. Il est à noter qu'on montre ici que la diffusion des porteurs n'est importante qu'après 10ps. Bien entendu, cette figure s'applique à l'interaction

laser-matière conventionnelle avec une surface. Dans le cas de la nanoablation, le gradient de concentration de porteurs de charge est beaucoup plus grand dû à la très grande localisation de l'absorption d'énergie. On peut donc s'attendre à ce que la diffusion soit beaucoup plus rapide.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Le modèle qui sera décrit au chapitre 4.1 se base sur des données expérimentales de profondeurs de trous en fonction de la fluence ayant servi à les former. Les différentes étapes du processus expérimental seront ici décrites. Nous expliquons comment les substrats sont préparés et les nanostructures déposées. Par la suite, le montage optique permettant l'ablation et les méthodes de microscopie employées pour la caractérisation des résultats sont décrits.

3.1 Préparation d'échantillons

Malgré son apparente simplicité, la préparation d'échantillon a été un problème majeur dans ce projet. Cette section décrit la méthode employée et les problèmes rencontrés.

3.1.1 Préparation du substrat

Les expériences sont faites sur un substrat de silicium découpé en carré de 1 ou 2 cm². Afin d'identifier chaque expérience, des carrés numérotés sont gravés sur la surface par laser. Un programme *Matlab* basé sur celui écrit par Nicolas Berton [45] permet de graver par laser automatiquement une grande surface. Les carrés ont une taille de 100µm. La gravure se fait à une fluence à peine plus élevée que le seuil d'ablation à plusieurs impulsions (qui est plus bas que le seuil à une impulsion, la génération de défauts lors des premiers pulses pouvant faciliter l'ablation pour les suivants) afin de limiter au maximum la taille de la zone qui sera affectée. Malgré tout, la redéposition de silicium autour des gravures se produit généralement sur une zone assez large, laissant peu d'espace à l'intérieur du carré de 100µm pour l'expérience en tant que telle. Cette redéposition est cependant facilement enlevée avec un traitement à l'acide fluorhydrique (HF).

La méthode suivante est utilisée pour le nettoyage des substrats après gravure. Cette méthode est très poussée, un nettoyage moins approfondi, excluant par exemple la solution piranha, pourrait probablement aussi être suffisant.

Élimination des contaminants organiques

- 1) Nettoyage dans un bain à ultrasons de produit nettoyant *Opticlear* 5 minutes.
- 2) Nettoyage dans un bain à ultrasons d'acétone 5 minutes.
- 3) Nettoyage dans un bain à ultrasons d'isopropanol 5 minutes.
- 4) Nettoyage dans un bain à ultrasons d'eau déionisée 5 minutes.
- 5) Trempe de 5 minutes dans une solution *piranha*, c'est-à-dire un mélange de H_2SO_4 à 97% et de H_2O_2 à 30% dans un rapport 3:1 [93].

Élimination de la couche d'oxyde natif

- 6) Nettoyage dans un bain à ultrasons d'eau déionisée 5 minutes.
- 7) Trempe de 5 minutes dans une solution de HF à 5%.
- 8) Nettoyage dans un bain à ultrasons d'eau déionisée 2 minutes.

Il est à noter que la solution *piranha* et le HF sont particulièrement dangereux et doivent absolument être manipulés sous une hotte et avec des lunettes de protection, un tablier et des gants épais en nitrile, latex ou néoprène. Les béchers utilisés doivent aussi être rincés sous la hotte avant de pouvoir en être sortis. Pour le HF, des contenants et des béchers en plastique doivent être utilisés, cet acide ayant la particularité de dissoudre le verre. Une trousse de premiers soins contenant du gluconate de calcium à appliquer sur la peau en cas d'exposition doit aussi être présente. Le HF est un produit pénétrant facilement dans le corps par la peau et pouvant avoir des conséquences mortelles si l'exposition à ce produit n'est pas traitée immédiatement. Il est aussi à noter que l'*Opticlear* réagit avec l'eau pour former une substance collante difficile à nettoyer. Il doit donc être bien nettoyé avec de l'acétone ou de l'isopropanol.

3.1.2 Dépôt des nanostructures

Les nanobâtons utilisés proviennent de *Nanopartz*, alors que les nanosphères proviennent de *SPI Supplies*. Habituellement, une grille contenant une centaine de cases est gravée sur le substrat et une goutte de 10 μL de solution de particules est déposée puis laissée séchée. Ces nanostructures sont en principe dans l'eau pure, mais contiennent en réalité aussi différents contaminants. Selon *Nanopartz*, les nanorods contiennent moins de 0.1% de bromure de

cétrimonium (CTAB, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$). Cette molécule sert de surfactant et empêche l'agglomération lors de la synthèse et après en formant une bicouche s'attachant à l'or. Une certaine quantité résiduelle en solution est nécessaire afin de conserver l'intégrité de la couche. Réduire la concentration de façon trop importante entraîne l'agglomération des nanorods. Diluer plus de 10X la solution n'est pour cette raison pas recommandé par *Nanopartz*. *SPI Supplies* affirme que son produit contient 0.01% de chlorure d'or ainsi que des « résidus de fabrication ». Afin de limiter la quantité de ces contaminants, on laisse habituellement tremper l'échantillon 5min dans un bécher d'acétone, d'isopropanol et d'eau déionisée après séchage afin d'en dissoudre une partie. Si le bécher n'est pas trop agité durant le processus, les nanostructures ne se décolent pas.

Cette méthode de dépôt est simple, mais a posé beaucoup de problèmes. En effet il est très difficile de faire un dépôt uniforme et reproductible. Les problèmes qui surviennent sont :

- Trop faible concentration de nanostructures. (plus de 2 μ m en moyenne entre les nanostructures)
- Trop grande concentration de nanostructures. (moins de 500nm en moyenne entre les nanostructures)
- Agglomération des particules.
- Contamination (CTAB ou autre) visible de la surface.

Sur la centaine de cases sur lesquelles la goutte de nanostructure sèche, la très grande majorité (ou la totalité) a habituellement un de ces problèmes. La figure 3-1 illustre un dépôt jugé satisfaisant.

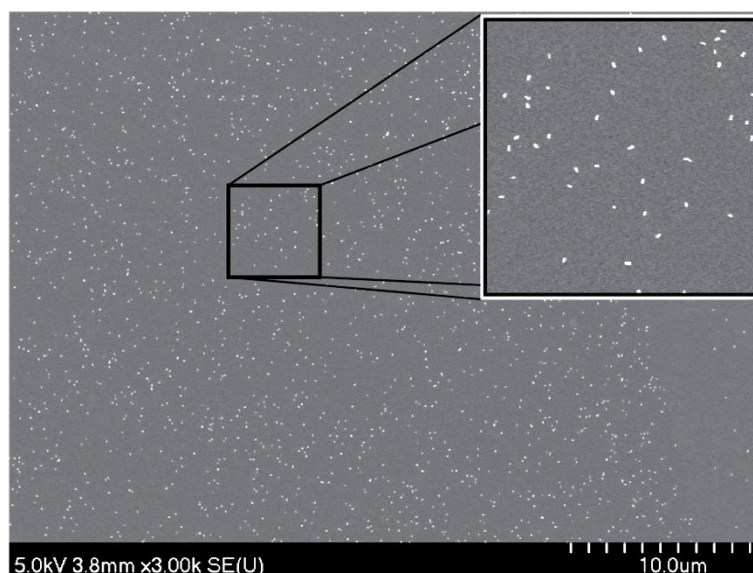


Figure 3-1 : Dépôt réussi de nanorods avec zoom sur une région.

La distance moyenne entre les bâtons est de l'ordre de 500nm, ce qui devrait être suffisant pour éviter le couplage et assez petit pour avoir beaucoup de trous. De plus, aucun contaminant n'est visible sur la surface et peu de particules sont agglomérées. Par contre, les résultats obtenus ressemblent très souvent plutôt à ce qu'on voit sur la figure 3-2.

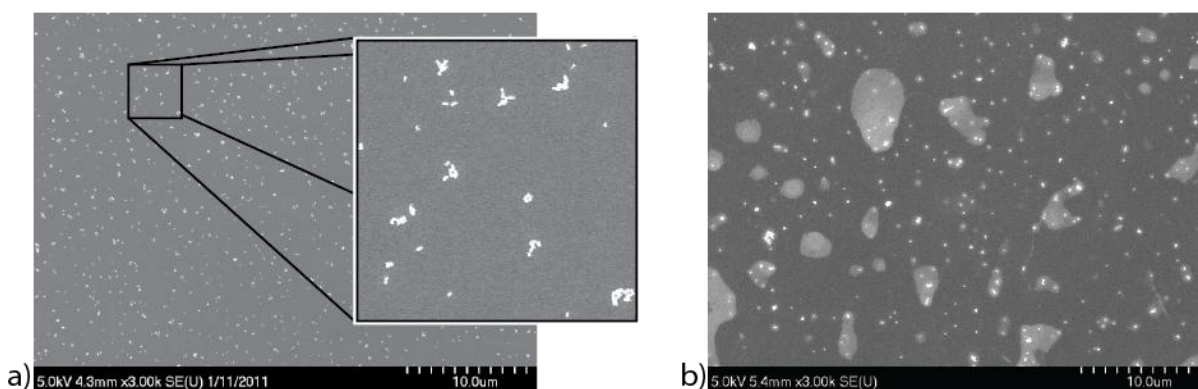


Figure 3-2 : Exemple de dépôts problématiques. a) agglomération de nanorods et b) contamination de la surface.

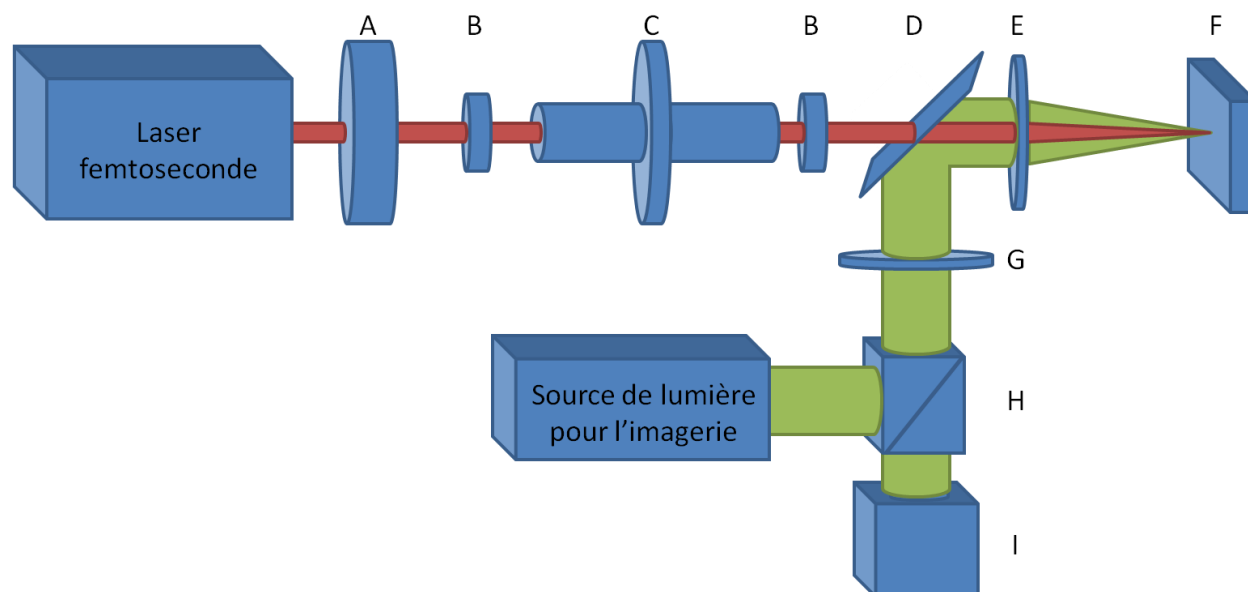
Sur la figure 3-2 a), presque toutes les nanostructures sont agglomérées tandis que sur la b), on voit clairement des zones plus claires qui correspondent probablement à une contamination de surfactant. Ces problèmes surviennent de façon apparemment aléatoire et la façon de les contrôler n'a pas été trouvée. L'obtention d'un bon dépôt découle en grande partie de la chance. Une des causes du problème concerne le séchage de la goutte. Ce séchage ne se fait pas du tout

de façon uniforme. On obtient habituellement 3 zones. À la limite extérieure de la goutte, il y a une très grande quantité de contamination et de nanostructures en empilement très compact. Avec les nanorods, il est même possible d'obtenir un empilement de façon compacte, à la verticale. Au milieu de la goutte, la surface contient beaucoup de contamination et est inutilisable. Enfin, entre c'est deux zones, il y a une zone où la contamination est minimale et la quantité de nanostructures raisonnable. Elle est par contre très souvent beaucoup trop faible. Avoir une bonne concentration est souvent difficile, augmenter la concentration en solution n'augmentait parfois que la quantité de nanostructures dans les deux zones inutilisables. La dynamique de séchage de la goutte ne se fait donc probablement pas de façon uniforme dans le temps.

Au début de projet, une bonne façon permettant d'obtenir des dépôts reproductibles avait été trouvée. Elle consistait à tremper le substrat dans la solution colloïdale et à le laisser sécher à la verticale, en laissant s'égoutter le liquide. Le dépôt était de cette façon beaucoup plus uniforme et la concentration pouvait être contrôlée en faisant plusieurs trempes. Cependant, le lot de nanostructures qui a été acheté par la suite n'avait pas du tout la même viscosité et ne formait pas le même angle de contact avec le silicium. Plus aucune nanostructure ne s'attachait à la surface, rendant la méthode inutilisable.

Pour la résine photosensible en microélectronique, la méthode de la tournette est habituellement utilisée. Celle-ci n'a cependant pu être utilisée ici à cause de la très faible viscosité de la solution colloïdale. Augmenter sa viscosité par l'ajout de produits additionnels a de plus été rejeté pour limiter la contamination de la surface.

3.2 Montage



A	Atténuateur grossier	B	Iris
C	Atténuateur variable	D	Miroir d'imagerie transparent à 800nm
E	Lentille 50mm	G	Lentille d'imagerie
F	Table de déplacement à 3 axes	I	Caméra
H	Cube séparateur		

Figure 3-3 : Schéma du montage optique.

Le montage optique utilisé afin de faire les expériences d'ablation est relativement simple. En utilisant la forme spatiale gaussienne du faisceau, plusieurs fluences peuvent être testées simultanément avec une seule impulsion laser. Les expériences sont faites avec des impulsions uniques obtenues avec un laser *Hurricane* de *Spectra-Physics* produisant 1W à 800nm. La durée de l'impulsion a été mesurée avec un autocorrélateur. Elle est de 116fs.

Le montage est relativement standard et décrit dans la figure 3-3. Le laser passe premièrement dans un atténuateur grossier formé de différents filtres puis dans un atténuateur permettant une diminution continue de l'intensité sur une certaine plage. Le faisceau est focalisé avec une lentille de 50mm de longueur focale. Le substrat est déposé sur une table de déplacement 3 axes permettant de se déplacer latéralement afin de pouvoir faire plus d'une expérience sur un même substrat et verticalement afin de pouvoir contrôler la taille du faisceau en contrôlant la distance entre le point focal et le substrat. Un diamètre de 30-35 μ m est habituellement choisi. Cette taille, relativement grande, permet d'irradier beaucoup de

nanostuctures à la fois et d'avoir une relativement bonne précision sur la fluence locale qui est calculée à partir de la distance entre la nanostructure et le centre du faisceau. Une taille plus grande serait encore mieux, mais la limitation provient de l'imagerie MEB comme il sera expliqué dans la section 3.3.2. Il est à noter que, afin d'éviter les effets non linéaires se produisant au point focal, le substrat est placé entre le point focal et la lentille.

Une seule caractéristique particulière du montage est à mentionner. Une impulsion parfaitement gaussienne est très importante pour ce genre d'expérience puisque la fluence locale affectant chaque nanostructure est calculée à partir de la forme de celle-ci. Afin d'obtenir une bonne qualité de faisceau, deux iris sont utilisés avant le passage dans la lentille de focalisation. Ces deux iris sont presque complètement fermés et leur degré d'ouverture est contrôlé en regardant avec une caméra l'effet sur la forme du faisceau comme sur la figure 3-4 a). De cette façon, on peut obtenir une impulsion très circulaire, avec une différence entre le grand axe et le petit axe de l'ordre de seulement 4%. La forme de l'impulsion est aussi observable sur le substrat après ablation comme sur la figure 3-4 b). L'impulsion devient presque parfaitement gaussienne avec cependant un « plateau » de très faible intensité provenant probablement du premier ordre de diffraction par les iris. Ce plateau est cependant plus loin que la zone où les nanotrous sont mesurés et donc peu important. Cette variation face une gaussienne parfaite a d'ailleurs été prise en compte dans les calculs. Le profil de la figure 3-4 a) a été comparé à une régression non linéaire gaussienne et la portion de l'intensité contenue dans ce plateau retranché de la fluence effective considérée. Cette correction est de l'ordre de 8-10% de la puissance totale, dépendamment des expériences. Cette façon de faire réduit radicalement la puissance du laser utilisable par la suite, mais ça ne pose pas problème puisque le laser fournit ~1W alors que moins de 10mW sont en réalité nécessaires. La taille du point focal est aussi augmentée par cette méthode, ce qui ne pose pas problème puisque les expériences se font hors focus.

Afin d'éliminer l'effet de l'orientation des nanorods par rapport à la polarisation, une lame quart d'onde est ajoutée au montage afin d'obtenir une polarisation circulaire. Malgré la courte durée de l'impulsion, la polarisation fait plusieurs rotations durant l'impulsion (~45) et on peut donc supposer que l'orientation des nanorods n'a plus aucun effet.

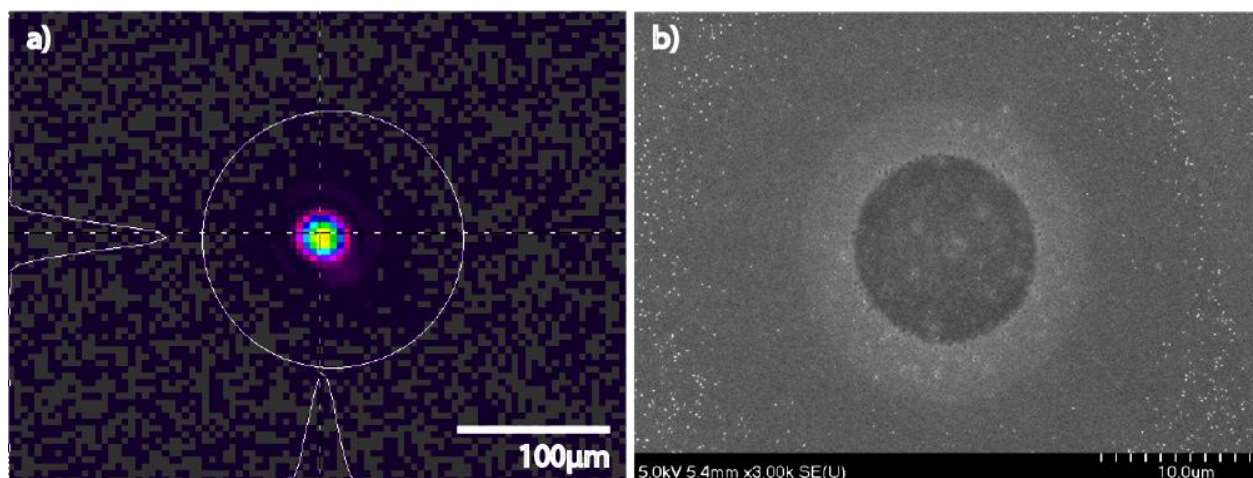


Figure 3-4 : a) Image du faisceau laser de 33μm de diamètre prise avec une caméra. Notez à gauche et en bas, en blanc, la vue en coupe de la gaussienne. b) Image MEB du substrat après irradiation où l'on voit bien la forme du faisceau.

3.3 Caractérisation

3.3.1 Seuil d'ablation et taille du faisceau

La caméra utilisée pour prendre l'image de la figure 3-4 a) permet une évaluation de la taille du faisceau. Cette évaluation est cependant très grossière puisque chaque pixel fait 4.4μm. Une méthode plus précise est nécessaire.

La méthode qui sera décrite ici permet aussi de déterminer le seuil d'ablation du silicium. Cette méthode est décrite dans [94]. Après irradiation par une impulsion laser, la surface ressemble au MEB à :

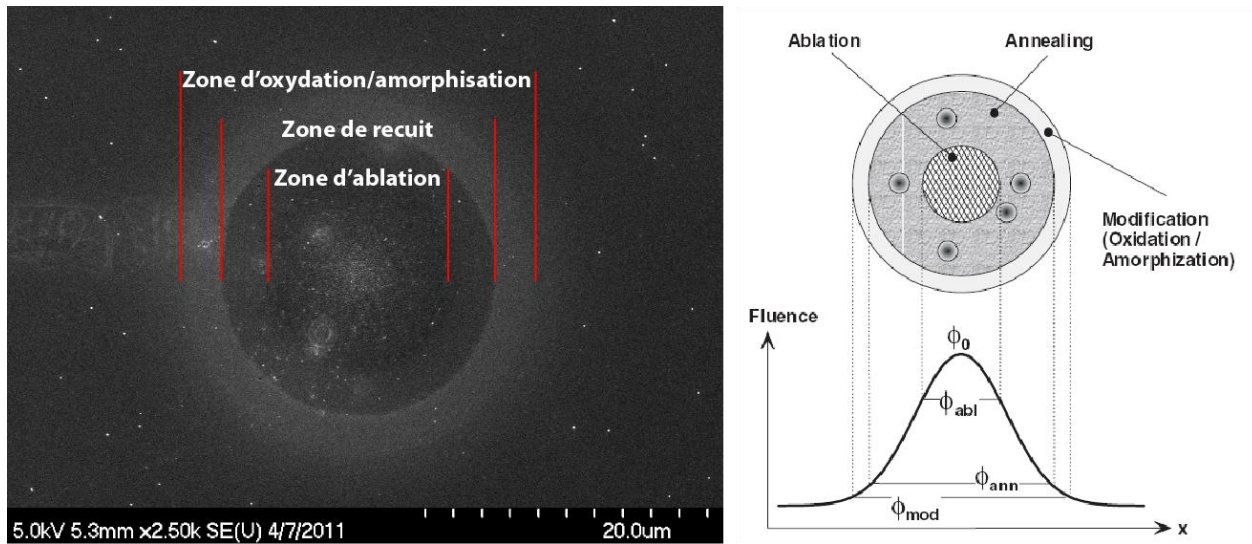


Figure 3-5 : Image MEB d'une surface en silicium après irradiation avec une fluence crête de 621mJ/cm^2 et une taille de faisceau de $33\mu\text{m}$. En fonction de la fluence, on observe une zone d'ablation, de recuit et d'oxydation/amorphisation. Le schéma à droite est tiré de [56].

La zone d'ablation sur la figure 3-5 est plus foncée que la zone de recuit et plus facile à voir si le contraste de l'image est augmenté beaucoup plus. La zone de recuit est par contre très facile à voir et permet facilement de caractériser la taille du faisceau, de la façon qui sera décrite plus loin. On voit clairement à l'AFM (figure 3-6) que même pour la zone de recuit, il y a un peu de matière enlevée, une marche de $\sim 1\text{-}2\text{nm}$ lors de la transition entre la zone sombre et la zone claire pouvant être observée. La nanoablation est principalement observée dans la zone d'oxydation/amorphisation et plus loin, l'éjection de matière même sans effet plasmonique dans les deux autres zones effaçant partiellement les trous dus aux nanostructures.

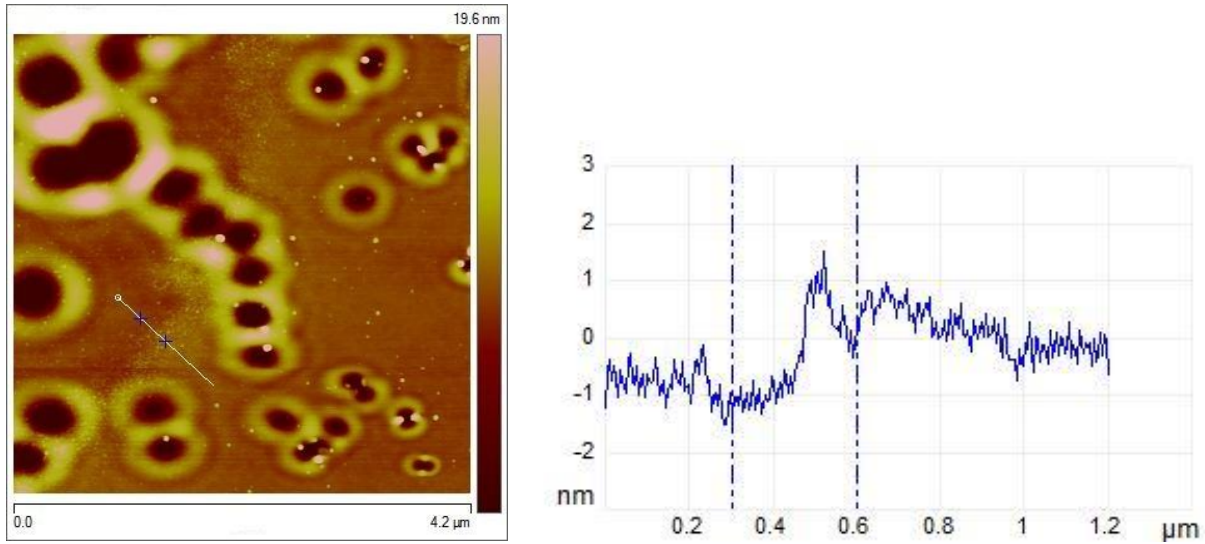


Figure 3-6 : Image AFM de la délimitation entre la zone de recuit et la zone d'oxydation/amorphisation.

Si on considère une distribution spatiale gaussienne de puissance P

$$P = P_0 e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Éq. 3-1}$$

et qu'on calcule le logarithme de cette équation, on obtient

$$\ln(P) = -\frac{r^2}{2\sigma^2} + \ln(P_0) \quad \text{Éq. 3-2}$$

Ainsi, si on fait des expériences à plusieurs fluences et qu'on mesure à chaque fois la distance r entre le centre de l'impulsion et le seuil d'ablation, on devrait obtenir une droite pour $\ln(P)$ en fonction de r^2 . De la pente de cette droite peut être déduite la taille du faisceau. La figure suivante montre un exemple de courbe obtenue.

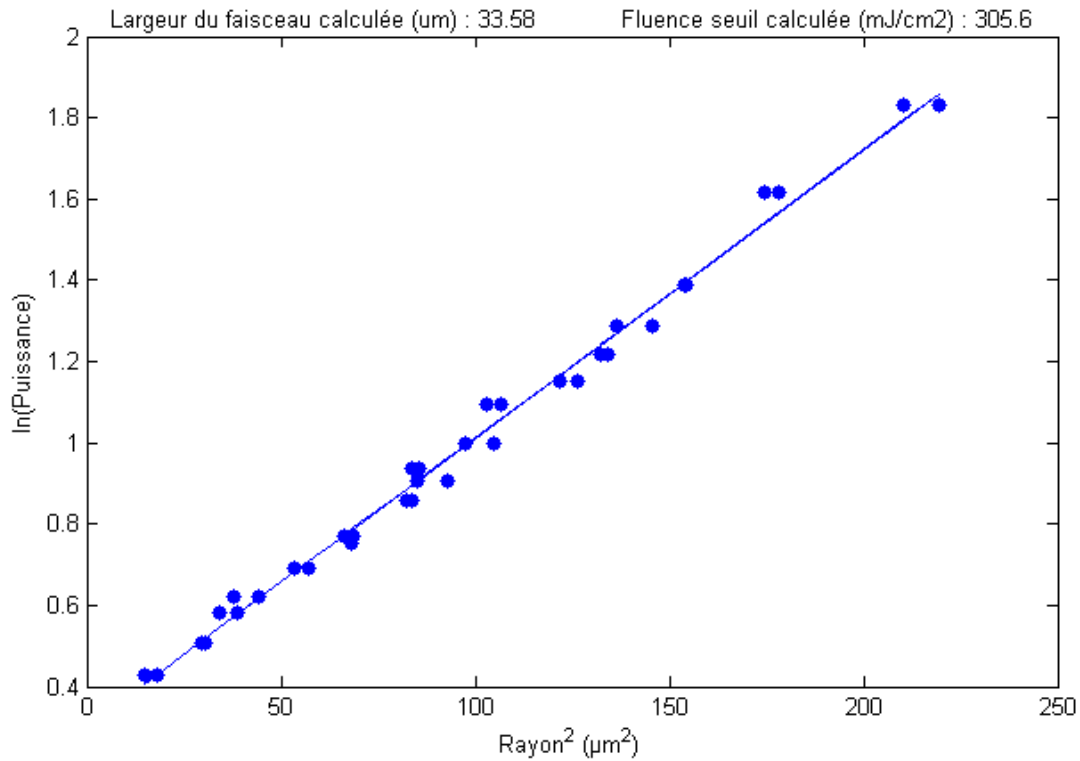


Figure 3-7 : Exemple de courbe obtenue pour la taille de la zone de recuit en fonction de la puissance du laser. Utiliser la zone de recuit permet de mesurer plus précisément la taille du faisceau que si la zone d'ablation était utilisée puisqu'elle est plus facile à identifier (voir figure 3-5).

On caractérise habituellement un faisceau par sa taille à $1/e^2$ ce qui revient à prendre un rayon de 2σ . Finalement, après connaissance de la taille D du faisceau, la puissance peut être convertie en fluence :

$$F = 2 \frac{P/T_r}{\pi(D/2)^2} \quad \text{Éq. 3-3}$$

où T_r est le taux de répétition du laser. Le seuil d'ablation sera ensuite la valeur de F pour $r=0$ dans l'équation 3-2.

Il est à noter que l'équation 3-3 correspond à la fluence crête du faisceau. C'est la fluence locale qui sera observée en son centre. Certains auteurs caractérisent aussi un faisceau en utilisant la fluence « moyenne ». Dans ce cas, on parle de la moitié de la valeur maximale de fluence locale. Le facteur 2 en avant de l'équation 3-3 ne sera donc pas présent pour cette définition.

3.3.2 Caractérisation des trous

Une seule impulsion laser produisant beaucoup de trous dans une large gamme de fluences, la plupart des graphiques que vous verrez plus loin sont faits à partir des trous obtenus avec une seule impulsion laser. Ainsi, s'il y a une erreur sur la mesure de la puissance, celle-ci n'affecte pas la forme de la courbe obtenue et se traduira uniquement par un décalage de tous les points. La fluence locale produisant chaque trou est mesurée avec la distance entre le trou et le centre de l'impulsion, selon l'équation 3-2. Il est donc primordial de pouvoir évaluer précisément la position de chaque nanostructure. Pour ce faire une image MEB avant et après irradiation comme les figures 3-1 et 3-4 b) sont nécessaires. Le microscope utilisé est un MEB à émission de champ de marque *Hitachi*, modèle S-4700. Ces images doivent être assez peu zoomées pour couvrir toute la zone irradiée et assez zoomées pour que les nanostructures soient visibles. Le compromis optimal trouvé consiste à prendre un zoom de 3000X avec le MEB en mode *ultrahigh resolution* et avec une distance de travail de seulement ~5mm. Ainsi, en prenant des images avec la plus haute résolution (2560 par 1920 pixels), les nanorods font une vingtaine de pixels, ce qui est suffisant pour en déduire l'orientation, et une surface de $31.7 \times 42 \mu\text{m}$ est couverte, d'où le choix d'un diamètre de faisceau de cet ordre de grandeur dans la section 3.2. L'image après irradiation permet de trouver avec précision le centre de l'impulsion alors que l'image avant irradiation permet de trouver la position de chaque nanostructure et par le fait même la position de chaque trou. Elle permet aussi d'identifier les nanostructures difformes ou agglomérées afin de ne pas les considérer dans l'analyse. Les deux images sont prises avec le même angle en alignant toujours de la même façon au MEB les carrés gravés par laser. Le décalage entre les deux images est calculé en identifiant un motif de nanostructures sur les bords des images où les nanostructures ne sont pas ablatées.

La mesure de la forme et de la profondeur des trous est faite avec un AFM *Nanoscope Dimension 3100*. La mesure se fait en mode *tapping* avec des pointes *Arrow NCR* de *NanoWorld* ayant un rayon de courbure de la pointe de 10nm. La figure 3-8 montre un exemple de profil obtenu sur une surface. La profondeur qui est mesurée lors des expériences de nanoablation (voir figure 4-3) est parfois beaucoup plus petite que le rayon de courbure. Si les pentes de la topologie à mesurer sont trop abruptes, la pente mesurée sera en réalité la pente de la pointe de l'AFM. Cependant les trous mesurés sont toujours beaucoup plus larges que profonds, laissant amplement d'espace à la pointe pour atteindre le fond. Les nanobâtons utilisés ayant une largeur

de 40nm, les trous ont au minimum une largeur d'environ cette grandeur. Plusieurs profils de trous ont été inspectés en détail et dans aucun cas le rayon de courbure du trou semblait près de 10nm. Les mesures de profondeur sont donc très précises malgré le rayon de courbure. La rugosité de la surface étant de l'ordre de 0.5nm, l'erreur estimée sur la profondeur est de ~1nm pour les trous de moins de 10nm de profondeur. La résolution latérale est par contre moins bonne. Avec les paramètres choisis sur l'appareil lors des mesures, un pixel fait 4nm ce qui correspond donc à une résolution latérale de 4nm puisque les pentes mesurées sont toujours assez peu abruptes pour ne pas être limitées par le rayon de courbure.

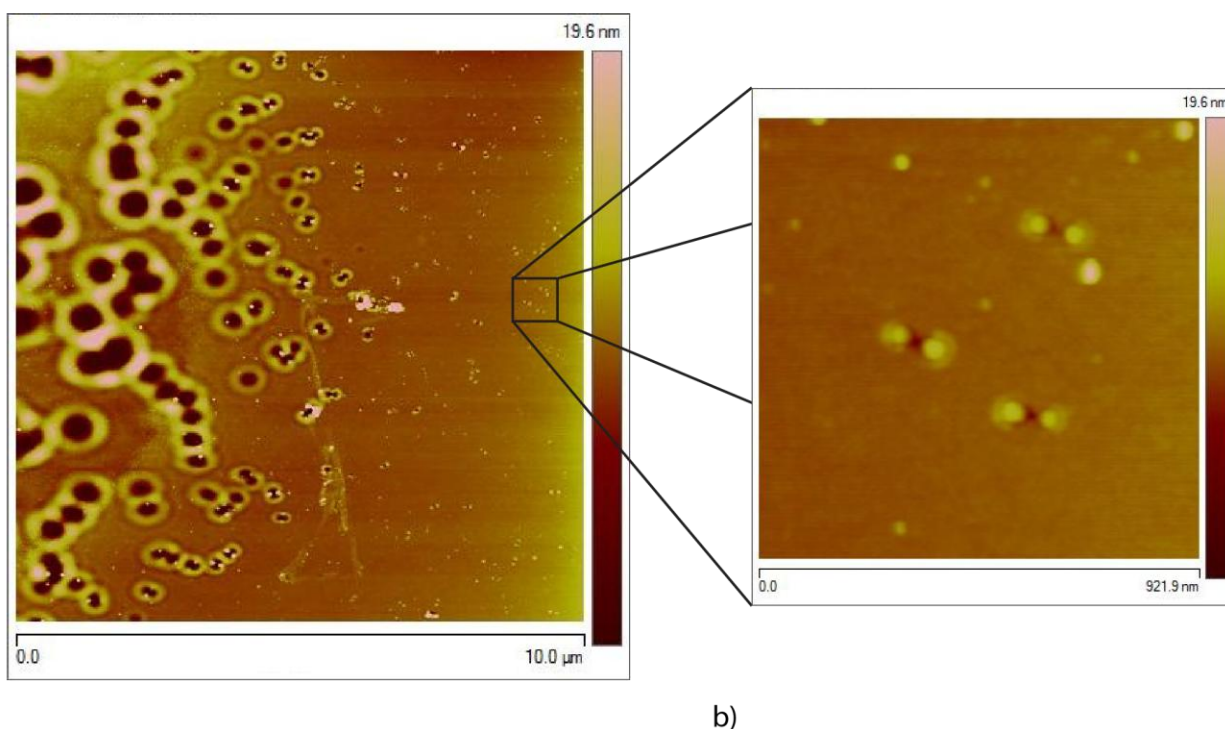


Figure 3-8 : a) Exemple de mesure à l'AFM. Chaque trou est formé par un nanobâton. Le centre du spot laser est hors de l'image, à gauche. On voit très bien une partie de la zone de recuit à gauche avec des trous très gros et presque circulaires. b) Zoom sur une zone à plus basse fluence. Les trous sont plus petits et ont une géométrie particulière.

Il faut noter qu'avant la caractérisation, le substrat est nettoyé avec différents solvants organiques. Cette étape sert principalement à éliminer autant que possible les résidus de CTAB à la surface. Même sans nettoyage les nanobâtons ne sont plus présents sur la surface dans la plus grande partie de la zone où sont observés les nanotrous après irradiation. En effet, en regardant

une image de la surface avant nettoyage il est facile de voir l'étendue de la zone sans nanostructure (voir par exemple la figure 3-4 b, les petits points blancs en pourtour sont des nanobâtons). On peut calculer que cette zone s'étend environ jusqu'à une fluence de $60 \pm 20 \text{ mJ/cm}^2$, ce qui correspond à la distance du centre où des nanobâtons recommencent à apparaître. Ce sujet a été discuté dans l'article de Harrison *et al.* [10]. On y rapporte un seuil de début de l'élimination de nanobâtons de l'ordre de 1.2 mJ/cm^2 et en observant la figure 3 de cet article, on voit qu'une fluence d'environ 50 mJ/cm^2 est nécessaire à l'élimination de 100% des nanostructures. Ces chiffres sont du même ordre de grandeur que ceux que j'ai mesurés bien que les nanostructures n'aient pas les mêmes dimensions. Aucun nanobâton ne colle à la surface et ne résiste au nettoyage par contre.

CHAPITRE 4 NANOABLATION DU SILICUM PAR LASER FEMTOSECONDE AMPLIFIÉ PAR DES NANOÂTONS D'OR

Ce chapitre présente le modèle développé pour la nanoablation ainsi que la comparaison de celui-ci avec des résultats expérimentaux. Les détails des méthodes de calcul employées peuvent être trouvés dans l'Annexe 1. La première section consiste en un article soumis à *Applied Physics Letter*. Cet article décrit le modèle et son application aux trous formés par des nanobâtons d'or. Il possède deux sous-sections de matériel supplémentaire (supplemental material) dont l'une a été placée dans l'Annexe 2. La deuxième section concerne des observations additionnelles sur la forme des trous qui n'ont pas été incorporées à l'article.

4.1 Mechanisms of plasmon-enhanced femtosecond laser nanoablation of silicon

Alexandre Robitaille, Étienne Boulais, and Michel Meunier
École Polytechnique de Montréal, Laser Processing and Plasmonics Laboratory
(Dated: April 25, 2012)

We perform plasmon-enhanced femtosecond laser ablation of silicon using gold nanorods to produce sub-diffraction limit features. While hole shape seems inconsistent with calculated field distribution, we show that using a carrier diffusion-based model, both shape and depth of the nanoholes can be reliably explained. Importance of the diffusion process is shown to arise from the extreme localization of the deposited energy around the nanostructure. The characteristic shape of holes is revealed as a striking signature of the energy distribution through the electron-phonon carrier density dependant interaction.

Ultrafast laser enhanced by the presence of plasmonic nanostructures deposited on a material has been used extensively in the literature to perform sub-diffraction limit ablation of dielectric and semiconductor surfaces [10], [14–16], [28], [30]. Especially, plasmon-enhanced nanoablation of silicon surfaces is particularly interesting as it may provide a way to overcome the current limit of conventional lithography for electronic applications.

While the use of plasmonic nanostructures to enhance ablation is now relatively widespread, there is no consensus over the exact physical mechanism leading to ablation. Squared norm of the

electric field $|\mathbf{E}|^2$ is generally accepted as proportional to the rate of work performed by an electromagnetic field on a material. Indeed, from Poynting's theorem [57], it can be deduced that work can be described as $\frac{1}{2}\sigma^T|\mathbf{E}|^2$ with σ^T being a generalized conductivity, linked to the imaginary part of the dielectric constant, including not only free carrier transport but all energy absorption mechanisms¹. $|\mathbf{E}|^2$ should as a first approximation dictate the shape of the hole formed by the irradiation of the nanostructure. However, while some authors have reported good correspondence between nanohole morphology and simulated electric field distribution in the case of gold nanospheres [15], major discordance has been observed in the case of gold nanorods [10]. This apparent incompatibility has lead Harrison *et al.* to propose that the component of the Poynting's vector normal to the silicon surface rather than $|\mathbf{E}|^2$ should be considered in evaluating nanoablation since it fits experimental results with more precision [10]. While this approach has been reviewed critically [11], the subject is still an open debate.

In this letter, we focus on nanoablation resulting from the interaction between a single laser pulse and gold nanorods deposited on a silicon surface. We present thorough measurements of depth and shape of holes as a function of laser fluence. We then propose a simple model (Fig. 4-1) based on energetic carriers generation and diffusion to explain both the depth and shape of the created nanoholes. It is shown that this model, while relying on a standard $\frac{1}{2}\sigma^T|\mathbf{E}|^2$ absorption mechanism, reproduces with a great accuracy the experimental data, ruling out the need for any other exotic field metric to explain plasmonic nanoablation.

¹ Voir l'annexe 2

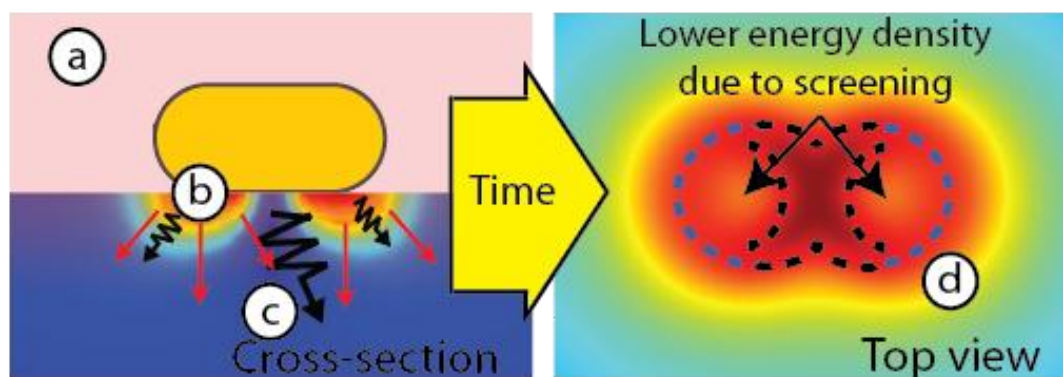


Figure 4-1: Schematic view of the ablation model. Left panel: nanorod on a silicon surface with plotted energy absorption rate. Laser irradiation (a) generates a population of energetic carriers (b) following the profile of the electric field. (c) Those carriers will diffuse (red arrow) while transferring energy to the lattice as phonons (black arrow). This transfer is screened where the carriers density is too high, represented by the scaling of the black arrows. Right panel shows lattice energy density. The screening results in a lower energy density where the electron density is high and produces a maximal energy density where the two diffusion fronts coming from both hot spots converge. (d) Ablation occurs where it reaches the ablation threshold (black dotted line at low fluence and blue dotted line at high fluence).

We produce nanoholes on a silicon surface by irradiating $41\text{nm} \times 88\text{nm}$ nanorods with a single pulse from a 120fs Ti:Sapphire laser at 800nm. A circular polarization is used to avoid problems due to the rods orientation. Silicon comes from a diced (100) wafer cleaned in an ultrasonic bath of *Opticlear*, acetone, isopropanol and deionised water for 5 minutes each. Native oxide layer is removed using a 5% HF solution. Nanorods are then deposited on the surface through passive drying of a 10 μL droplet from a gold nanorods colloidal sample (*Nanopartz*). Excess of cetrimonium bromide (CTAB), a common surfactant used in the chemical synthesis of nanostructures [95] is removed with a subsequent rinsing step. Nanorods are imaged with transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 4-2), confirming their dimensions and revealing a 1nm thick layer around the nanostructure. This layer is identified as CTAB residuals and its thickness is consistent with values found in the literature [95]. In addition to the CTAB layer, a 0.5nm oxide layer [96] is formed during the approximately 24h period between the cleaning and the irradiation procedure. Though very thin, those layers have significant impact on the ablation

process because of the highly localized nature of the electromagnetic fields involved. They must thus be included in the calculations.

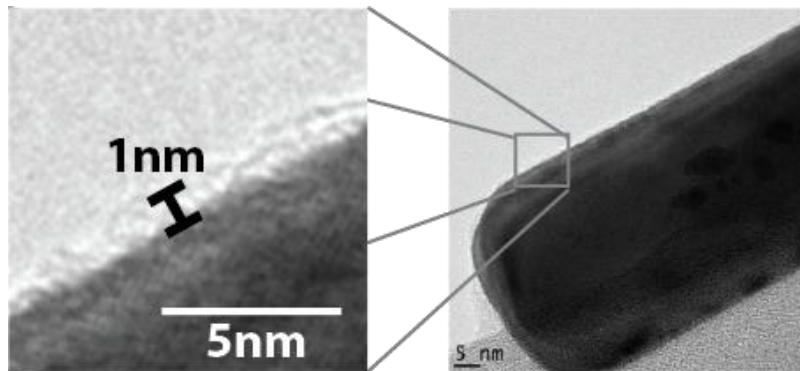


Figure 4-2 : TEM imaging of a 88x41nm gold nanorod. Inset presents a zoomed picture showing a 1nm CTAB shell around the nanostructure.

Local fluence for each nanorod is evaluated from the measurement of their precise position on the surface and from the Gaussian profile of the beam, which is focused with a spot size of $33\mu\text{m}$ (measure at $1/e^2$). Depth of the nanoholes is measured using atomic force microscopy (AFM). Thorough comparison of scanning electron microscopy (SEM) images of the sample before and after irradiation allows to consider only nanoholes produced by single isolated rods, and thus to eliminate the effects of aggregated nanostructures. Results (Fig. 4-3) show two distinct regimes. For lower local fluences ranging from $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ to $275\text{mJ}/\text{cm}^2$, very shallow nanoholes with a depth depending weakly on the fluence are formed. For higher local fluences, hole depth depends almost linearly on the fluence. Note that without plasmonic enhancement, a $380\text{mJ}/\text{cm}^2$ ablation threshold for silicon has been measured using Liu's method [94], a value that compares well with the results reported in the literature [10], [97], [98].

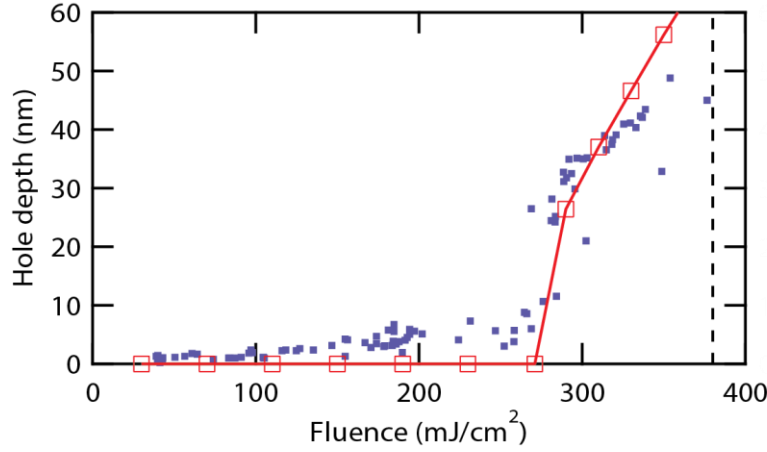


Figure 4-3 : Experimental (dots) and simulated (squares) hole depth as a function of laser fluence. Dotted line shows conventional ablation threshold for silicon (380mJ/cm^2).

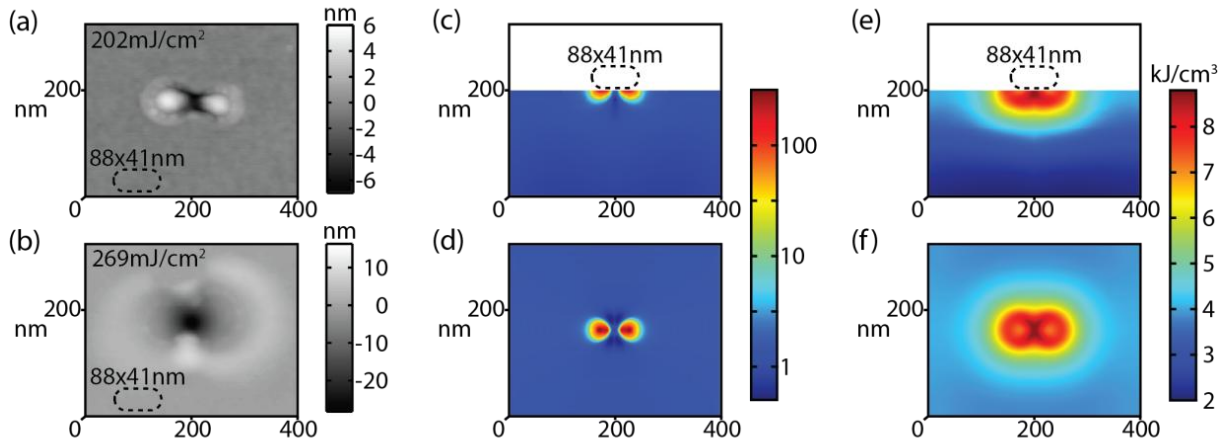


Figure 4-4 : AFM measurement of hole shape for a fluence of (a) 202mJ/cm^2 and (b) 269mJ/cm^2 . Energy absorption rate enhancement profile Q/Q_0 at mid-pulse (log scale) for a fluence of 270mJ/cm^2 (c) cross-section and (d) top view. Q_0 corresponds to absorption rate without the nanostructure. Lattice energy density U_l from (e) cross-section and (f) top view for the same fluence after 10ps. Dotted lines show nanorod's size.

Fig. 4-4 (a) and (b) show examples of holes observed. Relating this to the energy absorption would be natural. Fig. 4-4 (c) and (d) present calculations of the energy absorption rate Q around a $41\text{nm} \times 88\text{nm}$ gold nanorod on a silicon surface, considering the 0.5nm oxide layer, the CTAB layer ($n=1.435$ [99]) and the non-linear absorption coefficient in silicon. Figures show an absorption rate in the substrate with a two-lobes spatial profile, similar to the field

amplification calculated in [10]. To evaluate the energy absorption correctly, we must consider linear absorption (σ_l), but also non-linear effects ($\sigma_{nl}(\mathbf{E})$) and free-carriers absorption ($\sigma_{Drude}(N)$), where N is the carrier density.

$$Q = \frac{1}{2} \sigma |\mathbf{E}|^2 = \frac{1}{2} [\sigma_l + \sigma_{nl}(\mathbf{E}) + \sigma_{Drude}(N)] |\mathbf{E}|^2 \quad \text{Éq. 4-1}$$

It is clear that the field enhancement alone cannot explain the morphology of observed nanoholes. Indeed, simulation results show that the energy is deposited in the silicon with a spatial distribution consisting of two hot spots (Fig. 4-4 (c) and (d)). This distribution should logically result in the formation of double holes. However, the holes that are observed have a rather peculiar X-shape at low fluence (Fig. 4-4 (a)) or an 8-shape with its maximal depth in the middle (b) at higher fluence. Double-holes have not been observed², consistent with the results presented in [10].

To explain the experimental results, we have to investigate the precise physical mechanisms occurring during the energy absorption and distribution that lead to the ablation of the material. When the laser pulse reaches the silicon surface, the electromagnetic field interacts with the electrons of the material, leading to energy absorption from the field. This energy induces the creation of energetic carriers in the conduction band. Those carriers then diffuse before giving their energy to the lattice and initiating a series of events leading to the ablation of the surface. This general mechanism describes thermal and non-thermal ablation for both standard and plasmonic enhanced laser ablation. In the case of conventional ablation, the penetration depth (around 10 μ m for 800nm on silicon), is much larger than the diffusion length (around 100nm), so that the importance of the diffusion process is negligible. However, in the case of plasmonic enhanced laser nanoablation, as shown in Fig. 4-4 (c) and (d), energy deposition is strongly localized in a nanometer scale region around the nanostructure. The diffusion length thus becomes larger than the characteristic deposition length and the process become dominated by diffusion. The strong localization of the energy absorption is thus the key difference between plasmonic enhanced laser nanoablation and conventional laser ablation.

² Note that we reported the formation of such double-holes in a previous study [11]; we now attribute those results to the consequence of nanorod agglomeration, which we took much care to avoid in the present work.

We developed a two-temperature based model to describe the ablation of the substrate. This model includes the auto-consistent resolution of the Helmolhtz equation for the determination of the electric field around the nanostructure $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$, along with equations describing electron-hole pairs density $N(\mathbf{r},t)$, electron-hole pairs energy $U_c(\mathbf{r},t)$ and lattice energy $U_l(\mathbf{r},t)$. The coupled differential equations system (equations 4-2 to 4-5), based on the work from van Driel [42], is solved in 3D using a time dependant finite-element method.

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left(\epsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \mathbf{E} = 0 \quad \text{Éq. 4-2}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_c = \left(\frac{\alpha I}{h\nu} + \frac{\beta I^2}{2h\nu} \right) + N \left(\delta - \frac{1}{\tau_r} \right) \quad \text{Éq. 4-3}$$

$$\frac{\partial U_c}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{W} - k_c \nabla T_c) = Q - \frac{3k_B N (T_c - T_l)}{\tau_{ep}} \quad \text{Éq. 4-4}$$

$$\frac{\partial U_l}{\partial t} - \nabla \cdot (k_l \nabla T_l) = \frac{3k_B N (T_c - T_l)}{\tau_{ep}} \quad \text{Éq. 4-5}$$

The ablation criterion is defined as the simulated lattice energy density $U_{l,threshold}$ reached at the silicon surface, when no nanostructure is present, following a laser irradiation at a fluence corresponding to the experimental ablation threshold. With nanostructures, ablation is then considered to occur in the region of silicon where simulated energy density U_l becomes higher than $U_{l,threshold}$. Hole depth is then calculated as the extend of that region. Ablation is evaluated after thermal equilibrium is reached between the electron-hole pairs and the lattice (around 10 ps).

In equations 4-2 to 4-5, α and β correspond to linear [49] and two-photon [52] absorption coefficients. δ is the impact ionization rate [42] while τ_r is the Auger recombination time [43], [53] and τ_{ep} the electron-phonon relaxation time [43]. k_c and k_l are the carriers [65] and lattice [42] thermal conductivities respectively. Electrons remain within the non-degenerate limit throughout the process so that a Maxwell-Boltzmann distribution is implied.

\mathbf{J}_c and \mathbf{W} in equations 4-3 and 4-4 correspond respectively to electron-hole pairs and energy current densities, given by the following equations [42]:

$$\mathbf{J}_c = -D_a \left(\nabla N + \frac{2N}{k_B T_c} \nabla E_g + \frac{N}{2T_c} \nabla T_c \right) \quad \text{Éq. 4-6}$$

$$\mathbf{W} = (E_g + 4k_B T_e) \mathbf{J}_c \quad \text{Éq. 4-7}$$

where D_a [100] is the ambipolar diffusion coefficient and E_g the band gap of silicon [42].

Electrons and lattice temperatures are related to the energy through the following expressions

$$U_c = NE_g + 3k_B NT_c \quad U_l = C_l T_l \quad \text{Éq. 4-8}$$

with C_l the lattice specific heat [42]. Coefficients found in equations 4-2 to 4-8 are detailed in the supplemental material³.

Energy transfer from the field to the electron system is represented by the term Q in equations 4-4 and is given by equation 4-1. σ_l and σ_{nl} are easily derived from the experimental values for linear and non-linear absorption α and β . Free carrier absorption σ_{Drude} is taken from the work of Sokolowski-Tinten and von der Linde [62]. Calculation shows that the contribution of σ_{Drude} to the energy absorption is particularly important. For instance, for an incident fluence of 250 mJ/cm^2 , about 80% of the energy absorption is due to those free carriers.

Fig. 4-3 presents a comparison between the measured holes depths and the ones calculated using this model. A very good agreement is found for the higher fluence regime (fluence $> 270 \text{ mJ/cm}^2$). This indicates that the nanohole creation process for those fluences is dominated by the energy transfer from the field to the lattice through the diffusion of highly energetic electrons and electron-phonon coupling. However, experimental results show shallow holes at the lower fluence regime (40 mJ/cm^2 to 250 mJ/cm^2), which are not described by the model. Increasing importance at low fluence of spatially and energetically randomly distributed surface states may produce significant modifications of the various parameters considered in the model and could explain this discrepancy. Also, energy or charges transfer from the nanorod itself, which is not

³ Voir section 664.1.1.2

included in the model, increases in importance at low fluence and could contribute to the ablation.

In addition to explaining holes depth, the proposed carrier diffusion-based model also describes the peculiar shape of the nanoholes observed experimentally (Fig. 4-4 (a) and (b)). Fig. 4-4 (e) and (f), show the shape of the nanohole calculated using the complete diffusion model. Results show that the model predicts the formation of the counterintuitive experimentally observed low fluence X-shape (Fig. 4-4 (a)). Transition from the two hot-spot shape of the energy absorption to the ablated X-shape arises as a result of the screening of the electron-phonon energy coupling by the large density of excited carriers present in silicon [43]. This is considered in the expression for the characteristic electron-phonon relaxation time τ_{ep} used in equations 4-4 and 4-5.

$$\tau_{ep} = \tau_0 \left[1 + \left(\frac{N}{N_{c,\tau}} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 4-9}$$

Low density limit τ_0 [54], [55] for the relaxation time and critical density $N_{c,\tau}$ [43], [53], [65] were taken as 250fs and $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$. Lower field enhancement near the center of the nanorod leads to a reduced carrier generation in this area, and thus to a more efficient electron-phonon coupling of the energy diffusion fronts coming from the two hot spots. For example, at 270mJ/cm^2 , τ_{ep} at mid-pulse is around 260fs under the middle of the rod while it is around 7.3ps at the hot spots location. Energy transfer to the lattice is thus maximal in the middle, leading to the observed X-shape, as shown by the black dotted line in Fig. 4-1. The same process occurs at higher fluences, but the energy density being higher, threshold is reached on an 8-shaped profile and not only in the X-shaped region where energy is maximal (blue dotted line of Fig. 4-1). The X-shape is thus a direct signature of an energy transfer from the field to the lattice mediated by diffusive energetic electrons and confirms the mechanism put forward in this letter to explain the plasmonic enhanced laser nanoablation process.

In conclusion, this work demonstrates that, because of the extreme localization of the field enhancement around the nanostructure, plasmonic enhanced laser nanoablation mechanism is related to the generation of highly localized energetic carriers. Those carriers then diffuse before thermalizing with the lattice and producing ablation. Proposed model explains both the depth of

the holes produced and their peculiar shape, the latter being directly linked to the screening of the electron-phonon coupling by the high carrier density during the charge diffusion process.

The authors would like to thank the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) and Le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) for financial support. RQCHP is acknowledged for computing resources. The technical assistance by Y. Drolet as well as fruitful discussions with N. Berton and S. Besner are also acknowledged.

4.1.1 Supplemental material

4.1.1.1 Absorption of an electromagnetic wave

Pour éviter les répétitions avec le Chapitre 2, cette section a été placée dans l'annexe 2.

4.1.1.2 Parameters used in the model

This section presents additional details about the model presented in the paper. In particular, you will find a table summarizing the different physical parameters used in the equations of the main paper.

Table 4-1: Model parameters for silicon

Quantity	Symbol	Values
Silicon conventional ablation threshold ⁴	F_{th}	380 [mJ/cm ²]
Linear absorption [49]	α	1015 [cm ⁻¹]
2-photons absorption [52]	β	2 [cm/GW]
Impact ionization [42]	δ	$3.6 \times 10^{10} e^{-1.5E_g/k_B T_e}$ [s ⁻¹]
Band gap [42]	E_g	$1.16 - 7.02 \times 10^{-4} \frac{T_l^2}{T_l + 1108} - 1.5 \times 10^{-8} N^{1/3}$ [eV]
Carriers recombination time [43], [53]	τ_r	$(4 \times 10^{-31} N^2)^{-1}$ [s] for $\tau_r > 6$ ps, $\tau_r = 6$ ps afterward
Ambipolar diffusion [100]	D_a	$18 \times \frac{300}{T_l}$ [cm ² /s]
Carriers thermal conductivity [65]	k_c	$-0.556 + 0.00713 T_e$ [W/Km]
Lattice thermal conductivity [42]	k_l	$1585 T_l^{-1.23}$ [W/Kcm]
Lattice specific heat [42]	C_l	$1.978 + 3.54 \times 10^{-4} T_l - 3.68 T_l^{-2}$ [J/cm ⁻³]
Relaxation time low density limit [54], [55]	τ_0	250 [fs]
Relaxation time critical density [43], [53], [65]	N_c	2×10^{21} [cm ⁻³]

⁴ This paper

4.2 Composition des bosses

Les bosses observées de chaque côté du trou n'ont pas été étudiées en fonction du modèle dans l'article présenté précédemment. La présence de celles-ci est cependant, dans une certaine mesure, logique à la lumière des résultats du modèle.

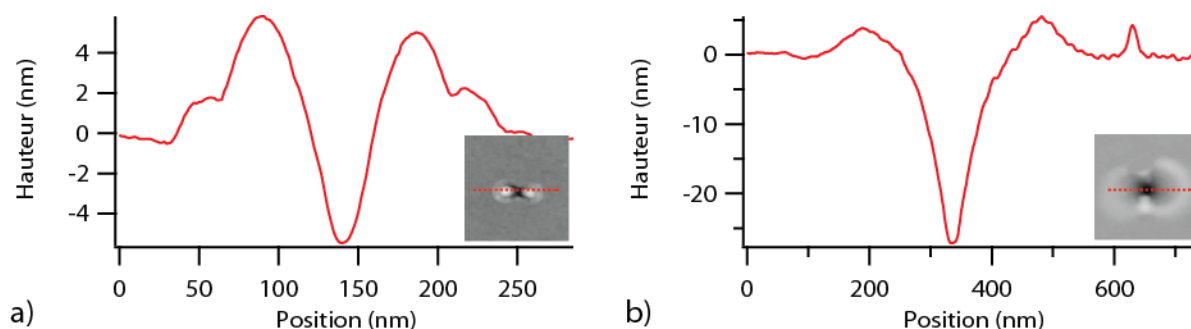


Figure 4-5 : Coupe transversale des trous de la figure 4-4. a) trou à 202 mJ/cm² et b) trou à 269 mJ/cm².

La figure 4-5 présente une coupe transversale, passant horizontalement par le centre du trou, des profils d'ablation présentés dans la figure 4-4 a) et b). On remarque que la hauteur des bosses de chaque côté du trou en a) est très élevée, presque autant que le trou. En fait, le volume des bosses est du même ordre de grandeur que celui du trou, voir plus grand dans certains cas. Si ces bosses proviennent de la redéposition du silicium, cela implique qu'aucune partie du matériel éjecté ne subit un transport important, ce qui peut paraître surprenant. Plech *et al.* [30] affirme dans son article que des bosses similaires pour des nanoparticules d'or proviennent de résidu d'or, cependant sans donner de justification à cette affirmation. Nous avons essayé de détecter de l'or dans ces bosses mais sans succès. Tout d'abord, par microscopie Auger et par EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy), le signal d'or était plus faible que le bruit, mais le volume d'or potentiellement présent est si petit qu'il est impossible de conclure quoi que ce soit, les limites de la détection étant probablement atteintes. En effet, des électrons Auger peuvent provenir de beaucoup plus profond dans le substrat que les ~5 nm des bosses et noyer le signal provenant de l'or. De plus, ces bosses ont été mesurées par SEM avant et après nettoyage à l'*aqua regia*, un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique habituellement utilisé pour dissoudre l'or.

Aucune réduction du volume des bosses n'a été observée, mais peut être a-t-on affaire à un mélange or-silicium qui serait alors moins soluble ou à une couche de silicium ablatée s'étant déposée sur l'or et empêchant sa dissolution dans *l'aqua regia*. D'autres tests seraient nécessaires afin d'affirmer hors de tout doute que ces bosses ne sont pas composées d'or.

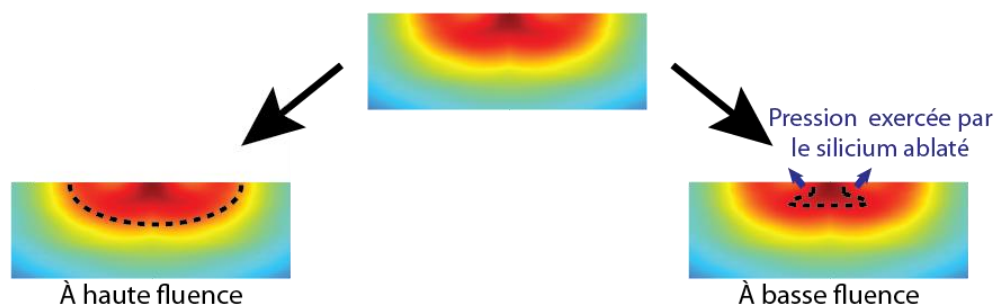


Figure 4-6 : Explication de la présence de bosses. En haut, profil de densité d'énergie dans le réseau, sous le nanobâton. La forme générale de ce profil varie peu en fonction de la fluence. À gauche en pointillé, limite de zone dépassant le seuil d'ablation à haute fluence. À droite, limite de la zone dépassant le seuil d'ablation à basse fluence. On peut s'attendre à ce que le silicium ablaté exerce une pression sur le silicium ne dépassant pas le seuil d'ablation et le déplace pour former deux bosses dans le régime à basse fluence.

Le modèle décrit dans ce mémoire permet une explication possible pour la formation de ces bosses si elles sont majoritairement composées de silicium. Cette explication est illustrée dans la figure 4-6. On peut s'attendre à ce qu'à basse fluence, le profil d'ablation ait la forme d'une « moustache ». Il est alors plausible que, dans ces conditions, le silicium sous la surface ayant atteint le seuil d'ablation augmente de volume et « pousse » sur le silicium au-dessus et que ce phénomène forme les bosses observées. Ça impliquerait aussi qu'il y ait un espace vide sous les bosses qui ne peut bien sûr pas être observé à l'AFM. À plus haute fluence, les pointes de la « moustache » atteignant le seuil d'ablation rejoindraient la surface, d'où l'absence de bosse aussi prononcée dans la figure 4-5 b). D'autres tests seraient nécessaires afin de valider cette hypothèse.

CHAPITRE 5 NANOABLATION DU SILICIUM PAR LASER FEMTOSECONDE AMPLIFIÉ PAR DES NANOSPHERES D'OR

Durant ce projet, des expériences ont aussi été réalisées avec d'autres types de nanostructures. Des nanoparticules sphériques de 60, 100, 150 et 200nm ont été étudiées. Cependant, des résultats étonnants et, pour le moment, sans explication ont été obtenus. La figure 5-1 présente des résultats de profondeur de trous en fonction de la fluence locale pour les nanobâtons étudiés au chapitre 4 ainsi que pour des nanoparticules de 100, 150 et 200nm. Les barres d'erreur n'ont pas été ajoutées au graphique afin de ne pas le surcharger. L'erreur principale est par rapport à la fluence et est de l'ordre de 10 à 30 mJ/cm^2 (varie en fonction de la fluence, similaire à la figure 6-1). Les résultats avec des nanoparticules de 60nm n'ont pas été compilés et ne sont donc pas sur ce graphique puisqu'elles ont produit de l'ablation seulement pour des fluences très élevées, près du seuil d'ablation conventionnel. Ce résultat est en accord avec ceux de Huang *et al.* [26], pour des particules de 37 à 43nm. Huang *et al.* n'ont obtenu des trous que pour des agrégats de particules, ces petites particules n'ablaient pas significativement individuellement.

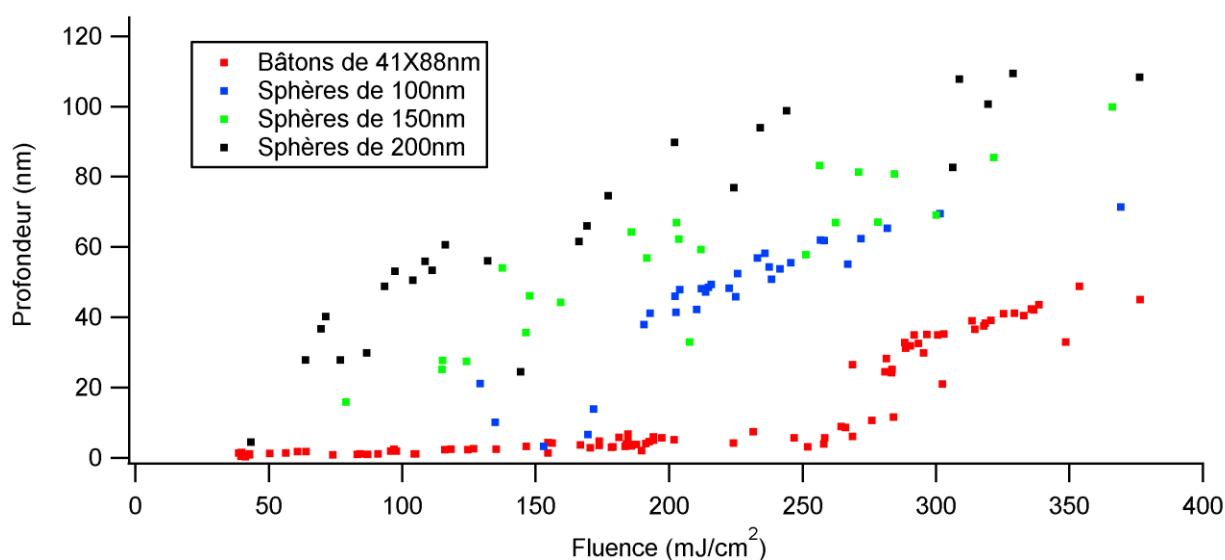


Figure 5-1 : Profondeur des trous obtenus avec différents types de nanostructures d'or

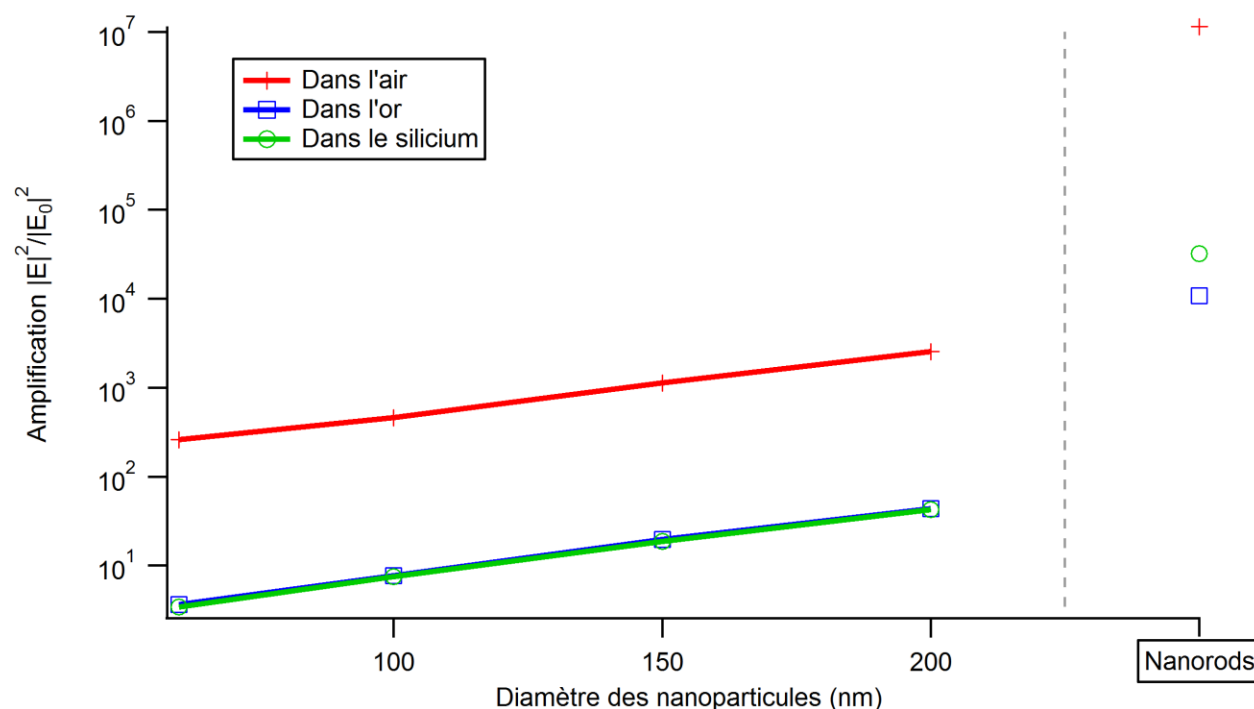


Figure 5-2 : Amplification maximale obtenue dans l'air, dans l'or et dans le silicium pour des particules de 60, 100, 150 et 200nm ainsi que pour des nanobâtons de 41x88nm. Ces calculs ont été réalisés sans effets non linéaires, et sans couche d'oxyde ou de surfactant.

Comparons la figure 5-1 avec les facteurs d'amplification, présentés dans la figure 5-2. Il est à noter que ces facteurs d'amplification n'incluent pas d'effets non linéaires et de couches de surfactant ou d'oxyde. Tout d'abord, pour les sphères, l'amplification dans l'or et dans le silicium est très similaire et elle est beaucoup plus petite que dans l'air pour toutes les tailles étudiées. De plus, l'amplification augmente avec le diamètre. Ce phénomène est en accord avec les résultats de la figure 5-1 puisque, effectivement, les particules plus grosses génèrent des trous plus profonds. Le problème apparaît pour la comparaison avec les nanobâtons. Le facteur d'amplification pour les nanobâtons est trois ordres de grandeur plus élevé que celui des nanoparticules, toutes tailles confondues. Or, on voit sur la figure 5-1 que les nanobâtons sont les structures produisant les trous les moins profonds. Des calculs ont été faits selon le modèle du chapitre 4 et incluant la diffusion, les effets non linéaires ainsi qu'une couche d'oxyde avec ou sans surfactant pour les sphères. Cependant, en désaccord total avec les résultats expérimentaux,

le seuil d'ablation n'est atteint avec les sphères que pour des fluences très près du seuil d'ablation conventionnel avec le modèle.

Le modèle développé au chapitre 4 qui explique l'ablation en présence de nanobâtons ne semble donc pas s'appliquer aux nanosphères. Le facteur d'amplification dans le silicium est trop faible pour expliquer à lui seul l'ablation. Une étude plus approfondie serait nécessaire afin de comprendre la nanoablation avec des sphères. Il semble y avoir un phénomène qui peut être négligé dans le cas des nanobâtons, mais qui ne peut l'être pour les nanosphères. Voici quelques hypothèses :

Tout d'abord, l'ablation considérée jusqu'à maintenant est principalement thermique. C'est l'énergie éventuellement transférée aux phonons qui entraîne l'ablation. Il serait aussi possible de croire qu'un phénomène non thermique de type explosion de coulomb (voir section 2.4) soit à la base du phénomène. Dans ce cas, c'est plutôt la densité d'électrons excités qu'il faudrait directement considérer afin d'établir un seuil d'ablation. Cependant, pour les nanobâtons, le profil de densité d'électrons ressemblera à la figure 4-4 b) et c) et ne permettra donc pas d'expliquer le profil des trous. Enfin, avec un tel phénomène, il n'y aurait aucune raison permettant d'expliquer les trous plus profonds des nanosphères. Le champ plus élevé des nanobâtons devrait créer une plus grande densité d'électrons.

Ensuite, l'ablation dans le cas des sphères pourrait être de nature totalement différente de l'ablation d'une surface libre ou de celle due aux nanobâtons, d'où une mauvaise évaluation du seuil d'ablation pour ces nanostructures. En effet, différents processus menant à l'ablation sont décrits à la section 2.4 : évaporation, rupture par spallation, explosion de phase, fragmentation... Cependant, cela n'impliquerait qu'une petite erreur sur l'évaluation du seuil d'ablation et permettrait difficilement d'expliquer les très faibles seuils d'ablation expérimentaux avec les nanosphères.

L'hypothèse la plus probable selon moi est que l'ablation dans le cas des sphères est dominée par l'absorption d'énergie dans l'or. En effet, l'or a un coefficient d'absorption linéaire de 803830cm^{-1} [48] alors que le coefficient du silicium n'est que de 1015cm^{-1} [49]. À champ électrique équivalent, l'or absorbe donc plus d'énergie que le silicium. Il est possible que ce soit cette énergie, par la suite transférée au silicium, qui domine l'ablation. Cette énergie peut être

transférée par conduction thermique ou encore par émission d'électrons excités de la nanostructure vers le substrat. L'émission d'électron est probablement dominante puisqu'il est possible que la nanostructure soit ablatée ou éjectée de la surface pendant son chauffage, arrêtant ainsi la conduction thermique vers le substrat. Or, tel qu'expliqué à la section 2.3, la génération d'électrons excités est beaucoup plus rapide que la génération de phonons. Il est à noter qu'un profil d'amplification est aussi présent dans l'or.

L'émission d'électrons a été négligée au chapitre 4 pour deux raisons principales. Tout d'abord, la surface de contact entre l'or et le silicium est très petite. Il est donc raisonnable de croire qu'une bonne partie de cette émission ne sera pas absorbée par le silicium et se perdra dans l'air. De plus, il devrait aussi y avoir une partie des électrons qui seront réfléchis à la surface du substrat.

La deuxième raison concerne la difficulté à modéliser ce phénomène. L'émission Fowler-Dubridge est probablement le processus par lequel les électrons transportant cette énergie sont émis d'une nanostructure d'or [101], [102]. Ce processus correspond à une émission thermoïonique assistée par absorption multiphotonique et va dominer l'émission thermoïonique conventionnelle aux forts champs électriques rencontrés ici. L'émission de Fowler-Dubridge est énorme aux forts champs rencontrés dans les nanobâtons, suffisante pour éjecter plus que la totalité des électrons disponibles, selon nos calculs. Des processus additionnels et complexes de réduction de l'émission à cause du chargement électrique de la particule seraient donc nécessaires.

Pourquoi ce phénomène, négligeable pour les nanobâton deviendrait dominant pour les sphères? La différence pourrait provenir de la surface de contact or-silicium disponible. Bien que le contact se fasse sur une ligne dans le cas des nanobâton et qu'il soit « ponctuel » pour les sphères, l'aire de contact effective n'est pas nécessairement plus grande pour les nanobâtons à cause de leur beaucoup plus petit rayon de courbure. Les nanobâtons ont un rayon de courbure d'une vingtaine de nanomètres alors que les sphères de 100nm ont un rayon de courbure de 50nm. De plus, les nanobâtons sont isolés du substrat par une couche de CTAB alors que les nanosphères sont probablement recouvertes de citrate de sodium, une molécule beaucoup plus petite (le fabricant n'identifie pas clairement le surfactant utilisé, mais le citrate de sodium est commun pour la synthèse de nanostructures sphériques). Il est possible que le contact entre l'or et

le silicium soit bien meilleur pour les sphères que les nanobâtons, d'où une ablation dominée par le transfert d'énergie de l'or au silicium alors que le modèle d'absorption dans le silicium explique très bien à lui seul le processus d'ablation pour les nanobâtons.

Ce phénomène pourrait aussi potentiellement expliquer le régime à basse fluence de la figure 4-3, s'il devient non-négligeable dans cette zone pour les nanobâtons. Le CTAB n'isole peut-être pas totalement le substrat de l'or et la faible quantité d'énergie pouvant traverser est suffisante pour l'ablation à des fluences où l'absorption dans le silicium devient négligeable.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

La correspondance entre les résultats expérimentaux et le modèle développé au chapitre 4 n'est que partielle. La figure 6-1 montre les mêmes résultats que la figure 4-3, mais avec l'ajout de barres d'erreurs. Les barres d'erreur sont évaluées comme suit. Pour la profondeur, pour les raisons expliquées à la fin du chapitre 3, l'erreur est assez faible. Une valeur de 5% ou 1nm (la plus grande de ces deux valeurs) est choisie. La plus grande partie de l'incertitude provient du calcul de la fluence. Les barres d'erreurs horizontales sont calculées en ajoutant une erreur de 5% sur la taille du faisceau, la position des nanobâtons et la valeur de la fluence crête, d'où une erreur variant beaucoup en fonction de la fluence entre 12mJ/cm^2 et 33mJ/cm^2 . Bien que produisant de larges barres d'erreur, ce calcul semble raisonnable. La valeur de la puissance mesurée sur le puissance-mètre fluctue dans le temps environ de cette quantité lors des mesures et il n'est pas si facile de bien identifier la position du centre et la taille du faisceau à l'aide des images MEB.

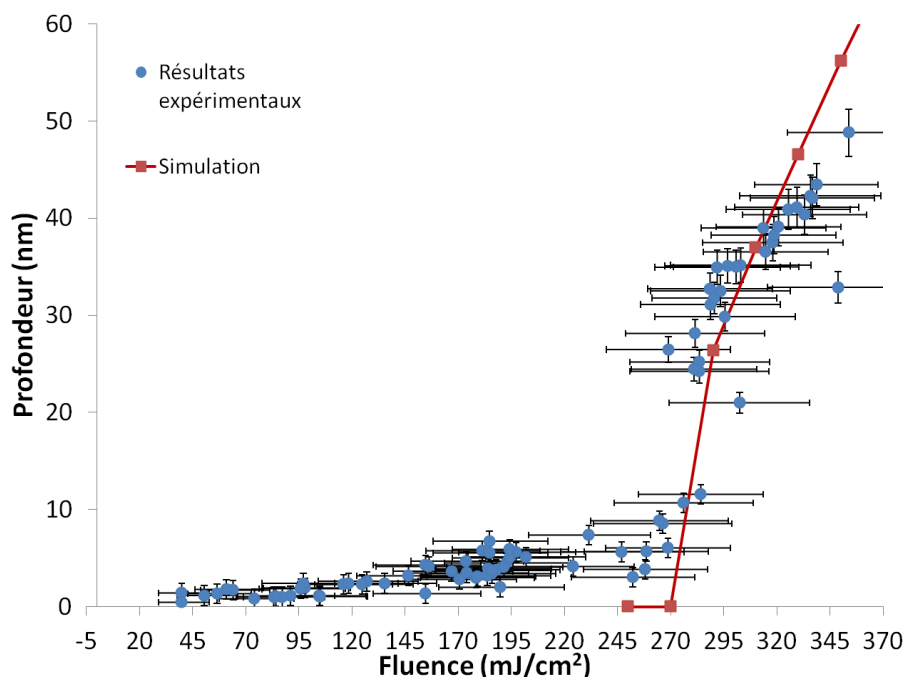


Figure 6-1 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Avec ces barres d'erreurs la courbe théorique traverse tous les points à haute fluence, sauf un qui est de toute façon probablement une donnée adhérente puisque hors de la tendance formée

par les autres données expérimentales. Par contre, comme expliqué plus tôt, le modèle n'explique pas le régime à basse fluence, le seuil d'ablation théorique étant de l'ordre de 270 mJ/cm^2 au lieu de 40 mJ/cm^2 . De plus, comme expliqué au chapitre 5, le modèle ne s'applique pas pour les nanostructures sphériques.

Malgré ces problèmes le modèle apporte une explication précise de la forme des trous. La figure 6-2 montre la séquence de formes obtenues expérimentalement et théoriquement en fonction de la fluence. Toutes les images, à l'exception de l'image A ont la même échelle. Si les fluences exactes où le passage entre 2 formes de trous se produit n'est pas exactement le même, on obtient tout de même exactement la même suite. À haute fluence (A), le trou est plutôt arrondi comme en D. Il prend ensuite la forme d'une ellipse pincée en son centre comme en B et en E. Il faut noter pour la figure E que le seuil d'ablation est atteint sous les deux petites zones non ablatées, la forme réelle du trou théorique est donc une ellipse pincé au milieu et non un 8. Finalement à plus basse fluence, aux figures C, F et G, un trou en forme de X est obtenu. Dans tous les cas, la profondeur maximale est atteinte au centre, ce qui ne pourrait être expliqué par le profile d'amplification uniquement. Il est donc évident que la diffusion et le couplage électron-phonon sont effectivement importants. Les différences entre la théorie et l'expérience sont probablement dues à d'autres aspects qui ont été négligés. Certaines hypothèses ont été émises au chapitre 5.

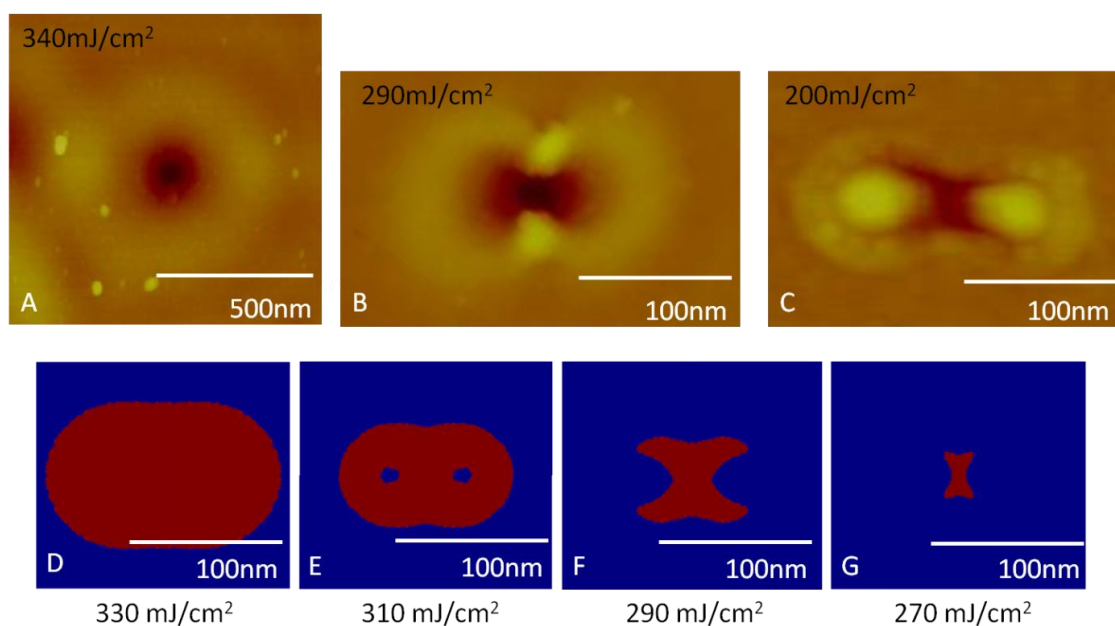


Figure 6-2: Évolution de la forme des trous observée expérimentalement, en haut, et théoriquement, en bas en fonction de la fluence. Dans les graphiques théoriques, la partie rouge correspond à la région de la surface où la densité d'énergie U_l atteinte est supérieure au seuil d'ablation et ce, à la surface du silicium.

CONCLUSION

L'ablation en champ proche amplifiée par des nanostructures métalliques se base sur l'apparition, à proximité de nanostructures irradiées par un laser, de champs électromagnétiques d'amplitude plusieurs fois plus grande que l'amplitude de l'onde excitatrice. Cette amplification permet alors l'ablation de structures pouvant être plus petites que la longueur d'onde dans le substrat sur lequel les nanostructures métalliques sont déposées.

Dans ce mémoire, l'ablation à proximité de nanobâton d'or sur un substrat de silicium à différentes fluences a été plus précisément étudiée. Les trous obtenus possèdent des caractéristiques particulières ne pouvant être expliquées par un modèle se basant uniquement sur l'amplification du champ électrique, comme on retrouve dans la littérature. La forme en X ou en 8 des trous ne correspond pas au profil d'amplification de champ qui consiste en deux points d'amplification maximale aux deux extrémités du nanobâton. L'obtention d'une telle forme nécessite la prise en compte dans un modèle des détails des processus menant à l'ablation.

En se basant sur la littérature concernant l'ablation conventionnelle de surfaces en silicium, un modèle permettant l'explication du phénomène a été développé. Ce modèle prend en compte l'amplification du champ électrique, mais aussi la génération et l'excitation de paires électron-trou, la diffusion de celles-ci pour ensuite aboutir au transfert d'énergie aux ions puis à l'ablation. Il est apparu que la diffusion des paires électron-trou ainsi que la variation du temps de couplage électron-phonon avec leur densité, deux phénomènes d'importance marginale pour l'ablation conventionnelle, sont primordiales ici de par la très forte localisation de l'excitation du matériau. Ce sont ces deux phénomènes qui permettent d'expliquer la forme en X des trous à partir du profil d'amplification du champ électrique et, de plus, d'expliquer la profondeur des trous obtenus en fonction de la fluence. Cette expérience permet donc aussi une observation directe de l'écrantage du couplage électron-phonon, phénomène ne pouvant être mesuré que de façon très détournée sinon.

Même si le modèle décrit bien l'ablation avec des nanobâtons, il pourrait être amélioré et inclure des éléments et des phénomènes négligés. Tout d'abord, plusieurs des coefficients utilisés, comme le coefficient d'absorption non linéaire du silicium, sont mal connus et pourraient

affecter les résultats du modèle. De plus, les processus de changement de phase et d'éjection de matière ont été totalement négligés et pourraient avoir un impact sur les trous obtenus, seule l'atteinte d'une certaine densité d'énergie par les ions ayant été choisie comme critère d'ablation. La génération d'une onde de pression pourrait aussi avoir un impact majeur sur l'ablation. En addition, l'extension du modèle au cas des nanosphères requerrait probablement d'inclure l'absorption d'énergie par la nanostructure et le transfert vers le silicium d'électrons excités dans celle-ci. Cet aspect n'est pas facile à inclure au modèle, car ça nécessiterait de prendre en compte le chargement électrique de la nanostructure et son impact sur l'émission. De plus, une approche alternative, quoique très laborieuse, aurait été d'utiliser un modèle basé sur la dynamique moléculaire au lieu d'un modèle basé sur la résolution d'équations différentielles dépendant d'une grande quantité de coefficients.

Finalement, peu de types de nanostructures ont été testés. Il aurait pu être intéressant de vérifier si le modèle est applicable par exemple à des particules diélectriques ou à la pointe d'un STM. Aussi l'impact de la génération de plasmons pourrait être étudié plus attentivement par la forme et la taille des trous en fonction de la taille des nanobâtons, cette dernière faisant varier la longueur d'onde du pic d'absorption plasmonique.

RÉFÉRENCES

- [1] R. K. Cavin, P. Lugli, and V. V. Zhirnov, "Science and Engineering Beyond Moore's Law," *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. Special Centennial Issue, pp. 1720-1749, May 2012.
- [2] A. A. Gorbunov and W. Pompe, "Thin Film Nanoprocessing by Laser/STM Combination," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 145, no. 2, pp. 333-338, Oct. 1994.
- [3] J. Jersch, F. Demming, L. J. Hildenhagen, and K. Dickmann, "Field enhancement of optical radiation in the nearfield of scanning probe microscope tips," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 66, no. 1, pp. 29-34, Jan. 1998.
- [4] K. Wilder, C. F. Quate, D. Adderton, R. Bernstein, and V. Elings, "Noncontact nanolithography using the atomic force microscope," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 17, p. 2527, 1998.
- [5] A. Chimmalgi, C. P. Grigoropoulos, and K. Komvopoulos, "Surface nanostructuring by nano-/femtosecond laser-assisted scanning force microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, p. 104319, 2005.
- [6] S. Sun and G. J. Leggett, "Matching the Resolution of Electron Beam Lithography by Scanning Near-Field Photolithography," *Nano Letters*, vol. 4, no. 8, pp. 1381-1384, Aug. 2004.
- [7] L. Wang, E. X. Jin, S. M. Uppuluri, and X. Xu, "Contact optical nanolithography using nanoscale C-shaped apertures," *Optics Express*, vol. 14, no. 21, p. 9902, 2006.
- [8] D. J. Hwang, A. Chimmalgi, and C. P. Grigoropoulos, "Ablation of thin metal films by short-pulsed lasers coupled through near-field scanning optical microscopy probes," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 4, p. 044905, 2006.
- [9] A. Khan, Z. Wang, M. a. Sheikh, D. J. Whitehead, and L. Li, "Laser micro/nano patterning of hydrophobic surface by contact particle lens array," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 2, pp. 774-779, Nov. 2011.
- [10] R. K. Harrison and A. Ben-Yakar, "Role of near-field enhancement in plasmonic laser nanoablation using gold nanorods on a silicon substrate," *Optics Express*, vol. 18, no. 21, p. 22556, Oct. 2010.
- [11] E. Boulais, A. Robitaille, P. Desjeans-Gauthier, and M. Meunier, "Role of near-field enhancement in plasmonic laser nanoablation using gold nanorods on a silicon substrate: comment," *Optics Express*, vol. 19, no. 7, p. 6177, Mar. 2011.

- [12] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377-445, 1908.
- [13] M. Born, E. Wolf, and A. B. Bhatia, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, 7th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999, p. 952.
- [14] N. N. Nedyalkov, P. A. Atanasov, and M. Obara, "Near-field properties of a gold nanoparticle array on different substrates excited by a femtosecond laser," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 30, p. 305703, Aug. 2007.
- [15] P. A. Atanasov, N. N. Nedyalkov, T. Sakai, and M. Obara, "Localization of the electromagnetic field in the vicinity of gold nanoparticles: Surface modification of different substrates," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 4, pp. 794-798, Dec. 2007.
- [16] D. Eversole, B. Luk'yanchuk, and A. Ben-Yakar, "Plasmonic laser nanoablation of silicon by the scattering of femtosecond pulses near gold nanospheres," *Applied Physics A*, vol. 89, no. 2, pp. 283-291, Jul. 2007.
- [17] T. Miyanishi, T. Sakai, N. N. Nedyalkov, and M. Obara, "Femtosecond-laser nanofabrication onto silicon surface with near-field localization generated by plasmon polaritons in gold nanoparticles with oblique irradiation," *Applied Physics A*, vol. 96, no. 4, pp. 843-850, Jul. 2009.
- [18] N. Nedyalkov, T. Sakai, T. Miyanishi, and M. Obara, "Near field properties in the vicinity of gold nanoparticles placed on various substrates for precise nanostructuring," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 23, pp. 5037-5042, Dec. 2006.
- [19] N. N. Nedyalkov, S. Imamova, P. a. Atanasov, Y. Tanaka, and M. Obara, "Interaction between ultrashort laser pulses and gold nanoparticles: nanoheater and nanolens effect," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 5, pp. 2181-2193, Jun. 2010.
- [20] Y. Tanaka, G. Obara, A. Zenidaka, N. N. Nedyalkov, M. Terakawa, and M. Obara, "Near-field interaction of two-dimensional high-permittivity spherical particle arrays on substrate in the Mie resonance scattering domain," *Optics express*, vol. 18, no. 26, pp. 27226-37, Dec. 2010.
- [21] T. Miyanishi, Y. Tsunoi, M. Terakawa, and M. Obara, "High-intensity near-field generation for silicon nanoparticle arrays with oblique irradiation for large-area high-throughput nanopatterning," *Applied Physics B*, vol. 107, no. 2, pp. 323-332, Apr. 2012.
- [22] B. S. Luk'yanchuk, N. Arnold, S. M. Huang, Z. B. Wang, and M. H. Hong, "Three-dimensional effects in dry laser cleaning," *Applied Physics A*, vol. 77, no. 2, pp. 209-215, 2003.

- [23] S. A. Maier, "Localized Surface Plasmons," in *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Boston, MA: Springer US, 2007.
- [24] A. Heltzel, S. Theppakuttai, S. C. Chen, and J. R. Howell, "Surface plasmon-based nanopatterning assisted by gold nanospheres.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 2, p. 025305, Jan. 2008.
- [25] J. Siegel et al., "Ultraviolet optical near-fields of microspheres imprinted in phase change films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 19, p. 193108, 2010.
- [26] S. M. Huang, M. H. Hong, B. S. Luk'yanchuk, and T. C. Chong, "Direct and subdiffraction-limit laser nanofabrication in silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 26, p. 4809, 2003.
- [27] S. Huang, M. Hong, and B. Lukiyanchuk, "Nanostructures fabricated on metal surfaces assisted by laser with optical near-field effects," *Applied Physics A*, vol. 296, pp. 293-296, 2003.
- [28] J. Boneberg, J. König-Birk, H.-J. Münzer, P. Leiderer, K. L. Shuford, and G. C. Schatz, "Optical near-fields of triangular nanostructures," *Applied Physics A*, vol. 89, no. 2, pp. 299-303, Jun. 2007.
- [29] P. Leiderer, C. Bartels, J. König-Birk, M. Mosbacher, and J. Boneberg, "Imaging optical near-fields of nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 22, p. 5370, 2004.
- [30] A. Plech, P. Leiderer, and J. Boneberg, "Femtosecond laser near field ablation," *Laser & Photonics Review*, vol. 3, no. 5, pp. 435-451, Sep. 2009.
- [31] G. Obara, Y. Tanaka, T. Miyanishi, and M. Obara, "Uniform plasmonic near-field nanopatterning by backward irradiation of femtosecond laser," *Applied Physics A*, vol. 102, no. 3, pp. 551-557, Oct. 2010.
- [32] W. Cai and R. Piestun, "Patterning of silica microsphere monolayers with focused femtosecond laser pulses," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 11, p. 111112, 2006.
- [33] Y. Tanaka, G. Obara, A. Zenidaka, M. Terakawa, and M. Obara, "Femtosecond laser near-field nanoablation patterning using Mie resonance high dielectric constant particle with small size parameter," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 26, p. 261103, 2010.
- [34] T. Sakai, N. Nedyalkov, and M. Obara, "Friction characteristics of submicrometre-structured surfaces fabricated by particle-assisted near-field enhancement with femtosecond laser," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 23, pp. 7485-7491, Dec. 2007.
- [35] Y.-C. Tsai, R. Fardel, and C. B. Arnold, "Nanopatterning on rough surfaces using optically trapped microspheres," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 23, p. 233110, 2011.

- [36] A. Pena, Z. Wang, D. Whitehead, and L. Li, "Direct writing of micro/nano-scale patterns by means of particle lens arrays scanned by a focused diode pumped Nd:YVO4 laser," *Applied Physics A*, vol. 101, no. 2, pp. 287-295, Jun. 2010.
- [37] N. N. Nedyalkov, H. Takada, and M. Obara, "Nanostructuring of silicon surface by femtosecond laser pulse mediated with enhanced near-field of gold nanoparticles," *Applied Physics A*, vol. 85, no. 2, pp. 163-168, Aug. 2006.
- [38] T. Okamoto and I. Yamaguchi, "Optical Absorption Study of the Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles Immobilized onto a Gold Substrate by Self-Assembly Technique," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 38, pp. 10321-10324, Sep. 2003.
- [39] I. Yamashita, "Fabrication of a two-dimensional array of nano-particles using ferritin molecule," *Thin Solid Films*, vol. 393, no. 1-2, pp. 12-18, Aug. 2001.
- [40] Y. Tanaka, G. Obara, A. Zenidaka, M. Terakawa, and M. Obara, "Femtosecond laser near-field nanoablation patterning using Mie resonance high dielectric constant particle with small size parameter," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 26, p. 261103, 2010.
- [41] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg, "Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles," *Nature Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 44-47, Dec. 2005.
- [42] H. van Driel, "Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses," *Physical Review B*, vol. 35, no. 15, pp. 8166-8176, May 1987.
- [43] E. J. Yoffa, "Dynamics of dense laser-induced plasmas," *Physical Review B*, vol. 21, no. 6, pp. 2415-2425, Mar. 1980.
- [44] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976, p. 826.
- [45] N. Berton, "Formation de nano-structures lors de l'ablation du silicium par laser femtoseconde," École Polytechnique de Montréal, 2010.
- [46] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, "Electronic structure of silicon," *Physical Review B*, vol. 10, no. 12, pp. 5095-5107, 1974.
- [47] T. Y. Choi and C. P. Grigoropoulos, "Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 9, p. 4918, 2002.
- [48] E. D. Palik and G. Ghosh, *Handbook of optical constants of solids*. San Diego: Academic Press, 1998.

- [49] D. Aspnes and A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," *Physical Review B*, vol. 27, no. 2, pp. 985-1009, Jan. 1983.
- [50] R. Hohenstein, S. E. Kirkwood, R. Fedosejevs, and Y. Y. Tsui, "Simulation of femtosecond laser ablation of silicon," in *Proceedings of SPIE*, 2004, vol. 5579, no. Md, pp. 688-695.
- [51] W. Dash and R. Newman, "Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K," *Physical Review*, vol. 99, no. 4, pp. 1151-1155, Aug. 1955.
- [52] A. D. Bristow, N. Rotenberg, and H. M. van Driel, "Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850–2200 nm," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 19, p. 191104, 2007.
- [53] D. P. Korfiatis, K.-A. T. Thoma, and J. C. Vardaxoglou, "Conditions for femtosecond laser melting of silicon," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 21, pp. 6803-6808, Nov. 2007.
- [54] A. Sabbah and D. Riffe, "Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics," *Physical Review B*, vol. 66, no. 16, pp. 1-11, Oct. 2002.
- [55] T. Sjödin and H. Petek, "Ultrafast carrier dynamics in silicon: A two-color transient reflection grating study on a (111) surface," *Physical review letters*, vol. 81, no. 25, pp. 5664-5667, Dec. 1998.
- [56] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, "Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 74, no. 1, pp. 19-25, Jan. 2002.
- [57] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 1999, p. 808.
- [58] M. Dressel, *Electrodynamics of solids : optical properties of electrons in matter*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002, p. 474.
- [59] L. Schlessinger and J. Wright, "Inverse-bremsstrahlung absorption rate in an intense laser field," *Physical Review A*, vol. 20, no. 5, pp. 1934-1945, Nov. 1979.
- [60] K. G. Svantesson, "Determination of the interband and the free carrier absorption constants in silicon at high-level photoinjection," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 12, no. 3, pp. 425-436, Mar. 1979.
- [61] J. K. Chen, D. Y. Tzou, and J. E. Beraun, "Numerical investigation of ultrashort laser damage in semiconductors," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, no. 3-4, pp. 501-509, Jan. 2005.

- [62] K. Sokolowski-Tinten, "Generation of dense electron-hole plasmas in silicon," *Physical Review B*, vol. 61, no. 4, pp. 2643-2650, Jan. 2000.
- [63] I. B. Bogatyrev et al., "Non-linear absorption of 1.3- μm wavelength femtosecond laser pulses focused inside semiconductors: Finite difference time domain-two temperature model combined computational study," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 10, p. 103106, 2011.
- [64] D. Hulin, M. Combescot, J. Bok, A. Migus, J. Vinet, and A. Antonetti, "Energy Transfer during Silicon Irradiation by Femtosecond Laser Pulse," *Physical Review Letters*, vol. 52, no. 22, pp. 1998-2001, May 1984.
- [65] D. Agassi, "Phenomenological model for picosecond-pulse laser annealing of semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 12, p. 4376, 1984.
- [66] R. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, "Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au," *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 51, no. 17, pp. 11433-11445, May 1995.
- [67] J. K. Chen, D. Y. Tzou, and J. E. Beraun, "A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 49, no. 1-2, pp. 307-316, Jan. 2006.
- [68] L. Jiang and H.-L. Tsai, "Improved Two-Temperature Model and Its Application in Ultrashort Laser Heating of Metal Films," *Journal of Heat Transfer*, vol. 127, no. 10, p. 1167, 2005.
- [69] R. Kim and M. Lundstrom, "Notes on Fermi-Dirac Integrals 3rd Edition." Purdue University, p. 13, 2008.
- [70] K. Raseong and L. Mark, "Matlab functions to calculate Fermi-Dirac integrals," 2008. [Online]. Available: <http://nanohub.org/resources/5528>.
- [71] J. Dziewior and W. Schmid, "Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 5, p. 346, 1977.
- [72] B. G. Streetman, *Solid state electronic devices*. Upper Saddle River,: Pearson Prentice Hall, 2006, p. 581.
- [73] J. R. Meyer, M. R. Kruer, and F. J. Bartoli, "Optical heating in semiconductors: Laser damage in Ge, Si, InSb, and GaAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 10, p. 5513, 1980.
- [74] M. Harb, R. Ernstorfer, T. Dartigalongue, C. T. Hebeisen, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller, "Carrier relaxation and lattice heating dynamics in silicon revealed by femtosecond

- electron diffraction.,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25308-13, Dec. 2006.
- [75] S. Jeong, H. Zacharias, and J. Bokor, “Ultrafast carrier dynamics on the Si(100)2×1 surface,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 24, p. R17300-R17303, Dec. 1996.
 - [76] W. Kautek and M. Forster, “Ultrafast Laser Micro- and Nanostructuring,” in *Laser Precision Microfabrication*, K. Sugioka, M. Meunier, and A. Piqué, Eds. Heidelberg: , 2010, pp. 189-214.
 - [77] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. V. Alvensleben, and A. Tu, “Femtosecond , picosecond and nanosecond laser ablation of solids,” vol. 115, pp. 109-115, 1996.
 - [78] B. Stuart, M. Feit, A. Rubenchik, B. Shore, and M. Perry, “Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses,” *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 12, pp. 2248-2251, Mar. 1995.
 - [79] P. Lorazo, “Evolution thermodynamique d’une cible de silicium soumise à de breves impulsions laser,” Université de Montréal, 2006.
 - [80] P. Lorazo, L. Lewis, and M. Meunier, “Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 13, pp. 1-22, Apr. 2006.
 - [81] P. Lorazo, L. Lewis, and M. Meunier, “Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation,” *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 22, pp. 1-4, Nov. 2003.
 - [82] L. J. Lewis and D. Perez, “Laser ablation with short and ultrashort laser pulses: Basic mechanisms from molecular-dynamics simulations,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 10, pp. 5101-5106, Mar. 2009.
 - [83] K. Sugioka, M. Meunier, and A. Piqué, *Laser Precision Microfabrication*. Heidelberg: Springer, 2010, p. 344.
 - [84] E. Leveugle, D. S. Ivanov, and L. V. Zhigilei, “Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study,” *Applied Physics A*, vol. 79, no. 7, pp. 1643-1655, Jun. 2004.
 - [85] L. J. Lewis and D. Perez, “Theory and Simulation of Laser Ablation – from Basic Mechanisms to Applications,” in *Laser Precision Microfabrication*, K. Sugioka, M. Meunier, and A. Piqué, Eds. Heidelberg: Springer, 2010, pp. 35-62.
 - [86] K. Sokolowski-Tinten and J. Bialkowski, “Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 20, 1995.

- [87] A. Rousse et al., "Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution.," *Nature*, vol. 410, no. 6824, pp. 65-8, Mar. 2001.
- [88] C. W. Siders et al., "Detection of Nonthermal Melting by Ultrafast X-ray Diffraction," *Science*, vol. 286, no. 5443, pp. 1340-1342, Nov. 1999.
- [89] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and A. Cavalleri, "Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces," *Proceedings of SPIE*, vol. 3343, no. 2012, pp. 46-57, 1998.
- [90] D. von der Linde and H. Schüler, "Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser–solid interaction," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 13, no. 1, p. 216, Jan. 1996.
- [91] R. Stoian, a. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I. Hertel, N. Bulgakova, and E. Campbell, "Surface Charging and Impulsive Ion Ejection during Ultrashort Pulsed Laser Ablation," *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 9, pp. 4-7, Feb. 2002.
- [92] S. K. Sundaram and E. Mazur, "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses.," *Nature materials*, vol. 1, no. 4, pp. 217-24, Dec. 2002.
- [93] L. J. Kepley, R. M. Crooks, and A. J. Ricco, "A selective SAW-based organophosphonate chemical sensor employing a self-assembled, composite monolayer: a new paradigm for sensor design," *Analytical Chemistry*, vol. 64, no. 24, pp. 3191-3193, Dec. 1992.
- [94] J. M. Liu, "Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes.," *Optics letters*, vol. 7, no. 5, pp. 196-8, May 1982.
- [95] Y. Abate, A. Schwartzberg, D. Strasser, and S. R. Leone, "Nanometer-scale size dependent imaging of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) capped and uncapped gold nanoparticles by apertureless near-field optical microscopy," *Chemical Physics Letters*, vol. 474, no. 1-3, pp. 146-152, May 2009.
- [96] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 3, p. 1272, 1990.
- [97] A. Ben-Yakar and D. Eversole, "Plasmonic laser nanoablation methods," *US Patent 7,834,331*, 2010.
- [98] S. Besner, J.-Y. Degorce, A. V. Kabashin, and M. Meunier, "Surface modifications during femtosecond laser ablation in vacuum, air, and water," in *Proceedings of SPIE*, 2004, vol. 5578, pp. 554-558.
- [99] P. Kekicheff and O. Spalla, "Refractive Index of Thin Aqueous Films Confined between Two Hydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 10, no. 5, pp. 1584-1591, May 1994.

- [100] J. F. Young and H. M. van Driel, “Ambipolar diffusion of high-density electrons and holes in Ge, Si, and GaAs: Many-body effects,” *Physical Review B*, vol. 26, no. 4, pp. 2147-2158, Aug. 1982.
- [101] S. W. Haering, “Nanoparticle Mediated Photodisruption,” University of Texas at Austin, 2010.
- [102] J. Bechtel, W. Lee Smith, and N. Bloembergen, “Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses,” *Physical Review B*, vol. 15, no. 10, pp. 4557-4563, May 1977.

ANNEXE 1 – MÉTHODES DE CALCUL EMPLOYÉES POUR LES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

Les simulations réalisées dans ce mémoire ont été faites par la méthode des éléments finis avec le logiciel *COMSOL Multiphysics 3.5*, une méthode permettant la résolution numérique d'équations différentielles. Brièvement, cette méthode consiste à diviser un volume en un ensemble d'éléments discrets et à supposer que la solution dans chaque élément peut être décrite par un polynôme de degré 1 (approximation linéaire), 2 (approximation quadratique) ou plus. Tous les calculs ont été réalisés avec des polynômes de degré 1 ou 2 dans ce travail. L'intégrale de chaque côté de l'équation différentielle est calculée à l'intérieur de chaque élément en supposant la solution polynomiale choisie. Cela permet de transformer l'équation différentielle en un système d'équation normale. Le calcul consiste ensuite à trouver les coefficients des polynômes qui minimisent cette nouvelle équation. Bien sûr, ces calculs sont faits automatiquement par COMSOL et il n'est donc pas nécessaire de comprendre en détail la méthode des éléments finis. Plus de détails peuvent être trouvés dans le cours *Mathématiques des éléments finis* qui se donne à l'École Polytechnique de Montréal.

Le problème à modéliser pour ce projet comprend 4 équations différentielles couplées dépendant du temps et de l'espace:

- 1) Équation de Helmholtz pour le calcul du champ électrique amplifié près des nanostructures. C'est une équation vectorielle en 3D, elle correspond donc en réalité à 3 équations distinctes.
- 2) Équation de la diffusion des porteurs de charge
- 3) Équation de la température électronique
- 4) Équation de la température du réseau

Le détail de ces équations peut être retrouvé dans la section 4.1. Ces équations sont calculées simultanément en utilisant le résolveur dépendant du temps de *COMSOL* avec l'algorithme *BDF* pour le calcul des pas de temps et l'algorithme *Pardiso* pour la résolution du système linéarisé. Le système à modéliser est un bloc de silicium sur lequel repose une nanostructure, elle-même

dans un bloc d'air. La nanostructure est recouverte d'une couche de CTAB de 1nm et une couche d'oxyde de 0.5nm est considérée à la surface du silicium. Le détail des constantes diélectriques pour chacune de ces parties peut être retrouvé dans la section 4.1. Afin de réduire le temps de calcul, il est possible de profiter des symétries. Ainsi, seul un quart de l'espace (voir figure C) est modélisé puisque les nanobâtons possèdent deux axes de symétrie.

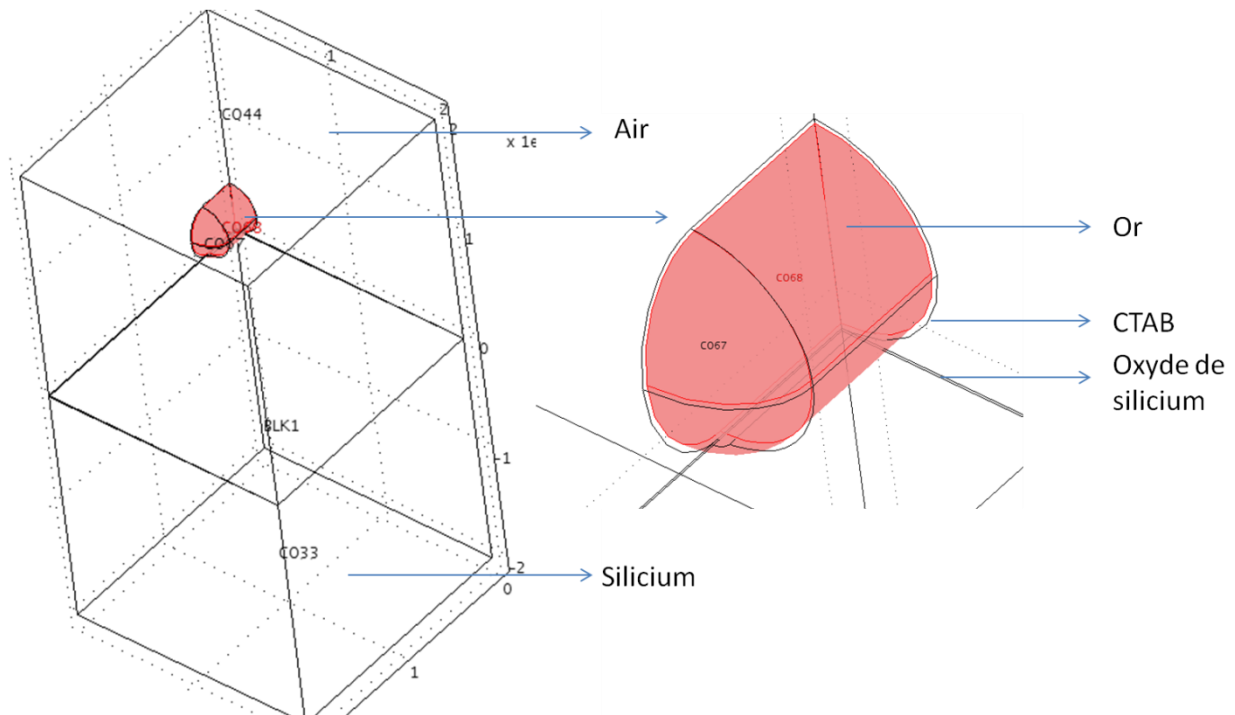


Figure A1 : Géométrie modélisée. La partie en or a été mise en évidence par la couleur rouge. Les échelles sont en 10^{-7} m (100nm).

Pour la modélisation des équations 2 à 4 le module *PDE General Form* a été utilisé et non les modules de diffusion et de conduction thermique de COMSOL. Ce choix est meilleur qu'utiliser les modules de conduction thermique ou de diffusion puisque ces équations sont couplées et, par exemple, l'équation de la densité de porteurs de charge dépend du gradient de la température électronique. En utilisant le module de diffusion, ce terme doit être ajouté manuellement sous sa forme développée qui inclut des dérivés de degrés deux. Cela apporte beaucoup de bruit numérique pouvant être évité en utilisant le module d'équation différentielle de forme générale qui permet à COMSOL de profiter de l'intégration par partie pour éviter d'utiliser des dérivées secondes.

Puisque seule la diffusion des porteurs dans le silicium est considérée, ces équations sont présentes seulement dans un cube de silicium de 200nm par 200nm sous la nanostructure dans la géométrie de la figure A. Cette dimension est suffisante pour que le gradient de concentration de charges et de température soit approximativement nul près des bords et ainsi éviter que la présence des côtés de la géométrie influence le résultat tout en minimisant le temps de calcul. Des conditions frontière de symétrie (par exemple pour la densité de charge N , $\nabla N \cdot \mathbf{n} = \mathbf{0}$) sont utilisées partout.

Pour la résolution de l'équation d'Helmoltz, la géométrie doit inclure la nanostructure, l'air et le silicium. Le module *Scattered Harmonic Propagation* est utilisé. Ce module part d'une solution initiale plus simple, une onde irradiant un bloc de silicium sans nanostructure, et calcule la diffusion produite par l'ajout de la nanostructure au système. La forme de l'onde incidente est calculée en considérant une onde électromagnétique réfléchie par un bloc semi-infini de silicium. On obtient ainsi les solutions initiales suivantes dans le silicium :

$$|\mathbf{E}|_{initial, \text{Silicium}} = E_i t_r e^{\frac{2i\pi}{\lambda_i}(n_{Si} - ik_{Si})z}$$

et dans l'air :

$$|\mathbf{E}|_{initial, \text{Air}} = E_i \left(e^{\frac{2i\pi}{\lambda_i}z} + r e^{-\frac{2i\pi}{\lambda_i}z} \right)$$

pour une onde se propageant vers les z négatifs. Les coefficients de réflexion r et de transmission t_r sont les coefficients de Fresnel [13] :

$$t_r = \frac{2}{1 + (n_{Si} - ik_{Si})} \quad r = \frac{1 - (n_{Si} - ik_{Si})}{1 + (n_{Si} - ik_{Si})}$$

n_{Si} et k_{Si} correspondent respectivement à l'indice de réfraction réel et imaginaire du silicium et E_i est l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente, caractérisée par la longueur d'onde dans le vide λ_i et la définition suivante :

$$E_i = \sqrt{\frac{2F(t)}{t_p \epsilon_0 c}}$$

avec $F(t)$ la fluence qui varie dans le temps t selon une gaussienne et t_p la durée de l'impulsion laser.

La géométrie employée est plus grande que pour la diffusion. Le bloc d'air a la même dimension que le bloc de silicium décrit plus tôt et des régions supplémentaires de 200nm (non montré sur la figure C) comprenant des PML (perfectly matched layer) sont ajoutés sur tous les côtés pour éviter que l'onde soit réfléchiée par les frontières de la géométrie. Les conditions frontières aux plans de symétrie sont les conditions de conducteur électrique parfait ($\mathbf{n} \times \mathbf{E} = 0$) ou conducteur magnétique parfait ($\mathbf{n} \times \mathbf{H} = 0$) dépendant de l'orientation de la polarisation par rapport à la frontière. Pour modéliser une onde à polarisation circulaire, on utilise deux équations différentielles couplées polarisées en X et en Y et déphasées de $\pi/2$.

ANNEXE 2 – ABSORPTION OF AN ELECTROMAGNETIC WAVE

Cette section fait partie du matériel supplémentaire de l'article de la section 4.1. Elle décrit comment l'ablation doit être traitée relativement aux équations de Maxwell.

In the literature on plasmon-enhanced nanoablation, there exists no consensus on what electromagnetic metric should be used to explain the phenomenon. We think that the important metric should be the one linked to energy absorption. We will show in this section how energy absorption can be calculated and give more details about the generalized conductivity used in the paper.

From classic electrodynamics textbooks [13], [57], Poynting's theorem states:

$$\nabla \cdot \mathbf{S} = -\frac{\partial u}{\partial t} - \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad \text{Éq. 1}$$

with \mathbf{S} the Poynting's vector, u the electromagnetic energy given by $\frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B})$, \mathbf{J} the current density and \mathbf{E} the electric field. This well known theorem represents the conservation of electromagnetic energy. The energy flowing in or out of a volume $\nabla \mathbf{S}$ must results in the sum of the variation of the energy u contained in the electromagnetic field and the ohmic loss in the material $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$.

Laser irradiation involves harmonic waves and thus has an $e^{-i\omega t}$ time variation. Using for \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{J} , \mathbf{H} and \mathbf{B} a form similar to:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}) = \frac{1}{2}(\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^*(\mathbf{r})e^{i\omega t}) \quad \text{Éq. 2}$$

one gets the harmonic form of Poynting's theorem [57].

$$\nabla \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}i\omega[\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}^*(\mathbf{r}) - \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}^*(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}\mathbf{J}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad \text{Éq. 3}$$

with the harmonic form of \mathbf{S}

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{E}(\mathbf{r}) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad \text{Éq. 4}$$

By using the identities $\mathbf{D} = (\epsilon' + i\epsilon'')\mathbf{E}$, $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ and $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$, equation 3 becomes :

$$\nabla \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}i\omega\epsilon'\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}\omega\epsilon''\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}i\omega\mu\mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}^*(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}\sigma\mathbf{E}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad \text{Éq. 5}$$

The real part of equation 3 gives energy conservation associated with the time averaged portion of its parameters. To evaluate energy absorption by the material we are thus interested in the real part of equation 5. μ being real for silicon, one gets:

$$\text{Re}(\nabla \cdot \mathbf{S}) = -\frac{1}{2}(\omega\epsilon'' + \sigma)|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \quad \text{Éq. 6}$$

Usually, σ is taken as only related to the transport of free charges in the material. However, it is possible to define a more general σ , noted σ^p , accounting not only for ohmic loss (σ), but also for all other possible loss mechanisms (σ^p) by linking it to the imaginary part of the dielectric function.

$$\epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon' + i\frac{\sigma^p}{\omega} \quad \text{Éq. 7}$$

σ^p can also be linked to the real n and imaginary k part of the refractive index as

$$\sigma^p = 2\omega nk\epsilon_0 \quad \text{Éq. 8}$$

which gives us a way to relate it to the linear α and two-photon β absorption coefficient.

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \left(\alpha + \frac{1}{2}\beta cn\epsilon_0 |\mathbf{E}|^2 \right) \quad \text{Éq. 9}$$

Corrections to σ^p for free-carriers absorption taken from the work of Solokowski-Tinten *et al.* [62] can be added afterward.

Using this generalized conductivity, we now get:

$$Re(\nabla \cdot \mathbf{S}) = -\frac{1}{2}\sigma^T |\mathbf{E}(r)|^2 \quad \text{Éq. 10}$$

Hence, both $\nabla \cdot \mathbf{S}$ and $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$ are equivalent and can be used to describe energy absorption. However $\nabla \cdot \mathbf{S}$ implies a derivative and can result in numerical noise. Also, if conductivity is linear, we see that energy absorption is proportional to $|\mathbf{E}|^2$.

For an irradiation of a surface by a plane wave, absorption is usually described using an absorption coefficient and the optical power I , which is the norm of the Poynting's vector \mathbf{S} . For example, for linear absorption in silicon, we have :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \alpha I \quad \text{Éq. 11}$$

with U the energy density and α the linear absorption coefficient. However this is only valid for **plane waves**. Poynting's vector represents power flow per unit **area**. Absorption occurs in a **volume** hence $\nabla \cdot \mathbf{S}$ and not \mathbf{S} can be linked to energy absorption since it represents the power flow to a volume. For conventional ablation of a surface irradiated by a plane wave and considering only linear absorption, \mathbf{S} follows a Beer-Lambert law with an exponential decay into the material. In that case, $\nabla \cdot \mathbf{S}$ is also exponential and thus proportional to \mathbf{S} . For more complex waves, as those involved in the vicinity of nanostructures, this is not the case.