

« Rôle de l'excitation du plasmon de surface sur la formation des LIPSS »

Résumé : Dans ce chapitre, nous étudions le rôle des plasmons de surface dans le couplage laser-matière. Pour ce faire, nous avons réalisé une expérience permettant d'exciter les plasmons de surface et d'examiner leur influence sur la formation des LIPSS.

1. Introduction

Dans le chapitre I nous avons détaillé l'importance des plasmons de surface sur le couplage laser matière, ainsi le rôle d'excitation des plasmons sur la formation des LIPSS. Dans ce présent chapitre nous allons démontrer expérimentalement le rôle des plasmons sur la formation des LIPSS. Ainsi, nous avons décrit dans le chapitre II, le dispositif expérimental comprenant un laser délivrant des impulsions femtoseconde, un dispositif pour la mise en forme temporelle des impulsions et enfin les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude. Dans ce chapitre, nous présenterons la démarche suivie ainsi que la description détaillée de notre système expérimental qui nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'excitation des plasmons de surface sur la formation des LIPSS. Nous nous intéresserons également aux conditions nécessaires à l'excitation des plasmons de surface et nous examinerons enfin les résultats obtenus.

2. Démarche expérimentale suivie

Dans cette partie nous allons montrer le rôle de l'excitation des plasmons de surface sur la formation des LIPSS. Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques associées à une oscillation collective des électrons du plasma d'électrons libres à la surface d'un métal. C'est une onde longitudinale, elle provient du couplage entre les photons incidents arrivant sur une surface métallique. Cette résonance de plasmon est obtenue uniquement pour une polarisation TM comme nous l'avons détaillé dans le chapitre I. Nous indiquons dans les paragraphes suivants les démarches expérimentales suivies pour aboutir à l'excitation des plasmons de surface : réalisation de réseaux de différentes périodes sur la surface de l'échantillon , ceci étant une condition nécessaire à l'excitation des plasmons comme cela a été mentionné dans le chapitre I. Nous discuterons par la suite de l'importance du couplage laser-matière dans la formation des LIPSS. Enfin, cette démarche expérimentale sera suivie d'une analyse approfondie des résultats obtenus. Ces travaux ont été publiés dans la référence [GCP11].

2.1. Préparation d'échantillons

a) Méthode de fabrication des réseaux de diffraction

Nous avons développé dans notre laboratoire un ensemble de procédures et techniques lithographiques réalisées par Svetlen TONCHEV permettant de fabriquer des réseaux de différentes périodes dans la gamme de 440 à 800 nm et de profondeur allant de 10 nm à 500 nm. Dans notre expérience, nous avons donc choisi une épaisseur de 10 nm de manière à ne pas changer la constante diélectrique correspondant à une surface lisse.

Nous avons utilisé une gravure chimique pour obtenir une faible épaisseur sur des substrats de nickel. Un banc d'exposition d'interférences de type Mach-Zehnder a été utilisé pour créer des réseaux de différentes périodes sur plusieurs plaques de nickel recouvertes d'une couche de résine photosensible (Shipley SPR505A). La procédure expérimentale est résumée sur la figure 3.1. La couche de résine est déposée sur un

Chapitre III.

substrat de Ni par la technique du « Spin Coating ». La présence d'un substrat métallique de haute réflexion provoque dans la couche de résine photosensible la formation d'une onde stationnaire avec un nœud de champ électrique tout près de la surface. Cela implique que les franges d'interférence après le développement de la résine photosensible deviennent des sillons non-complètement ouverts jusqu'à la surface métallique, empêchant la gravure chimique de la surface. Il est donc nécessaire d'augmenter la dose d'exposition pour que les sillons soient bien ouverts jusqu'au fond sans toutefois donner lieu à un ventre de champ dans la couche de résine. C'est la raison pour laquelle on a choisi une épaisseur de résine plutôt faible : 140 nm d'épaisseur. L'échantillon ainsi revêtu de résine photosensible est donc placé dans un interférogamme classique de type Mach-Zehnder alimenté par un laser He-Cd s-polarisé à 30 mW, émettant à 442 nm. Le transfert physique du réseau de la couche de résine dans la surface de nickel a été réalisé par gravure humide à l'aide d'une solution acide. Pour pouvoir amorcer la gravure, le Nickel exige un acide plus un oxydant. Ce liquide contient de l'acide nitrique dilué (HNO_3). Une dilution de 10:1 donne une vitesse de gravure de 1 nm/sec. Une attention particulière a été accordée à la vérification de l'absence de toute contamination de la surface du nickel due à la préparation des échantillons. Généralement l'ensemble de l'opération se déroule en salle blanche afin d'éviter au maximum toute contamination des surfaces. Les périodes des réseaux vont de $\Lambda_G = 440$ nm à 800 nm tous les 10 nm. La figure 3.2 représente une photo (sous éclairage naturel) de l'ensemble des échantillons (figure 3.2 (a)) et une image MEB d'un réseau (Figure 3.2 (b)).

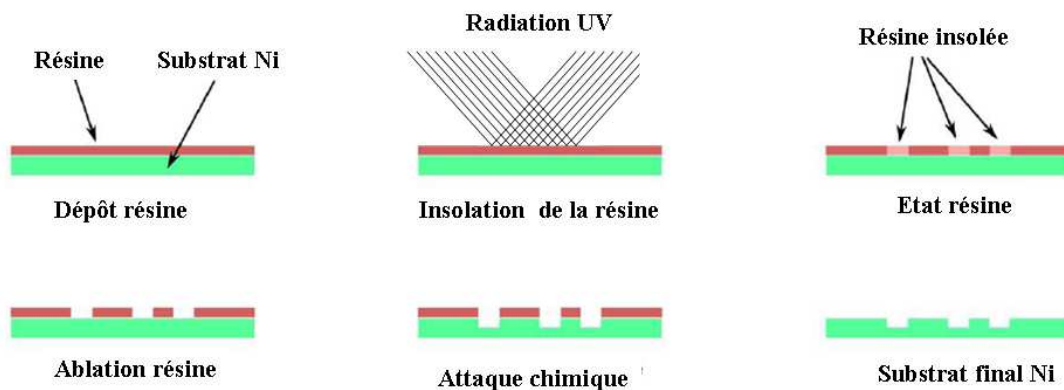


Figure 3.1. Principe de la photolithographie.

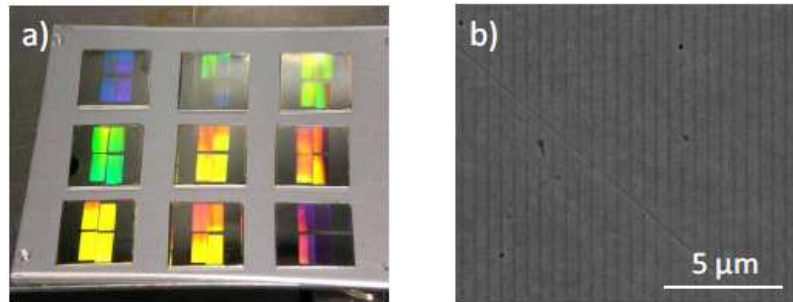


Figure 3.2. a) Présente une photo (sous éclairage naturel) de l'ensemble des échantillons et b) image MEB d'un réseau avec une période de $\Lambda_G = 560$ nm.

b) Choix de la profondeur du réseau

Nous choisissons dans le cadre de cette application la profondeur des réseaux à 10 nm. Cette épaisseur n'induit pas de changements dans les propriétés diélectriques [HZC09, GCP11]. Afin de nous assurer que le réseau de profondeur 10 nm n'induit pas de changements dans les propriétés diélectriques, nous avons effectué un calcul de l'efficacité de la réflexion d'ordre zéro par des réseaux à différentes épaisseurs réalisé par O. PARRIAUX. Ce calcul, présenté dans la figure 3.3 ci-dessous est effectué pour une incidence en polarisation TM et une longueur d'onde de 800 nm sur une surface de Ni, par la méthode «RCWA : Rigorous Coupled-Wave Analysis» (code Lyndin, www.MCgrating.com). Cette figure montre que les courbes de l'efficacité de la réflexion est à peu près constantes et atteignent la valeur attendue de l'excitation du plasmon (790 nm) pour des faibles profondeurs de réseaux (5-15 nm) concordant ainsi avec les résultats publiés par M. Huang et al [HZC09].

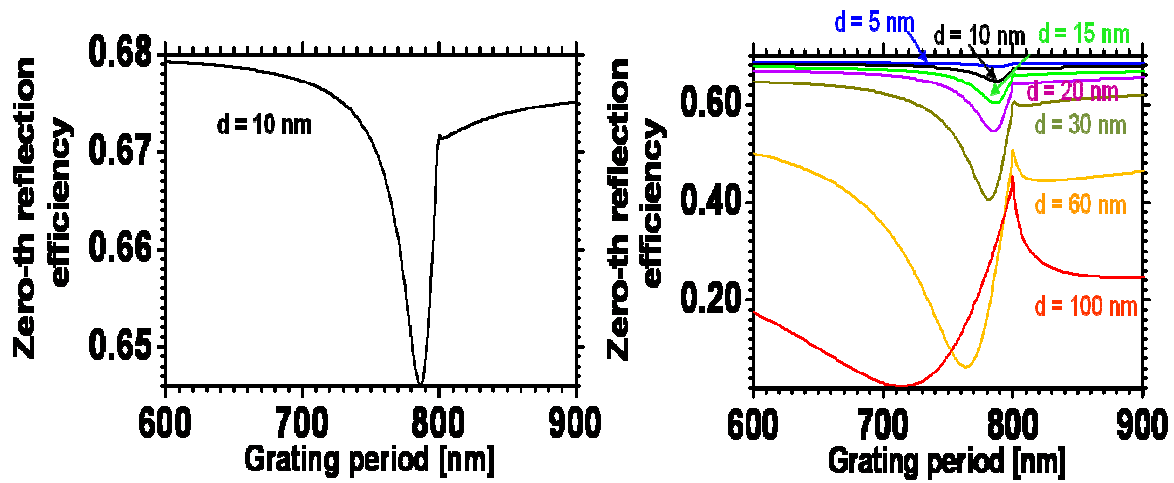


Figure 3.3. Calcul de l'efficacité de la réflexion d'ordre zéro par des réseaux à différentes épaisseurs.

2.2. Condition d'irradiation laser

Le dispositif expérimental utilisé dans notre expérience a déjà été présenté dans le chapitre précédent (figure 2.15). Le faisceau laser à la sortie de l'amplificateur possède une durée d'impulsion de 150 fs de largeur à mi-hauteur (FWHM) avec un taux de répétition de 1 KHz et de longueur d'onde 800 nm. Le faisceau laser est focalisé normalement, à l'aide d'une lentille achromatique de 50,8 mm de focale, sur l'échantillon qui est monté à la verticale sur une platine de translation qu'on peut déplacer dans les différentes directions XYZ. L'irradiation des échantillons est réalisée à pression atmosphérique dans le plan image d'un diaphragme de diamètre de $\phi = 2.8$ mm, produisant un spot laser à la surface du matériau d'un rayon de $27,55 \mu\text{m}$ (voir la méthode présentée dans le chapitre précédent). Les expériences présentées dans cette partie ont été réalisées en appliquant une irradiation par une seule impulsion afin d'éviter tous les phénomènes d'accumulation qui pourraient modifier la résonance plasmon [ZMW07, HQ10]. Par ailleurs, la polarisation jouant un rôle très important dans l'excitation des plasmons, cette excitation des plasmons de surface n'aura lieu seulement que pour une polarisation TM. La figure 3.4 présente un schéma de l'irradiation de notre échantillon ainsi que les deux polarisations avec une incidence normale, (a) : TE est le

Chapitre III.

champ électrique parallèle au réseau et (b) : TM est le champ électrique perpendiculaire au réseau. Ainsi Λ et σ sont respectivement la période et la profondeur du réseau.

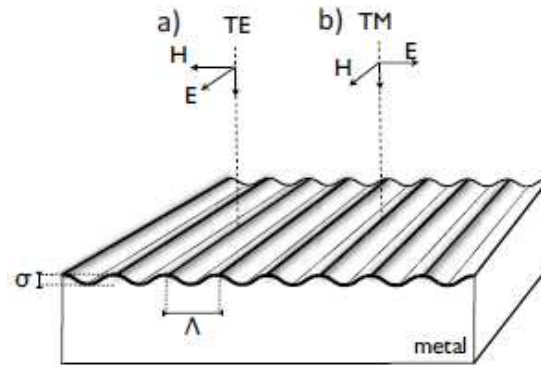


Figure 3.4 : Irradiation du réseau sous incidence normale à une fluence de $1,42 \text{ J/cm}^2$ avec une seule impulsion laser femtoseconde. (a) polarisation TE : le champ électrique est parallèle au réseau. (b) polarisation TM : le champ électrique est perpendiculaire au réseau. Λ et σ sont respectivement la période et l'épaisseur du réseau.

3. Rôle du couplage laser-matière sur la formation des LIPSS

Les premières observations montrent que l'irradiation d'un même échantillon de nickel sans réseau et dans les conditions d'irradiation précisées ci-avant ne conduit pas à la formation de LIPSS (fine LIPSS). Dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons réalisé une série d'irradiations sur les différents échantillons de nickel avec des réseaux de périodes allant de $\Lambda_G = 440 \text{ nm}$ à 800 nm , pour les deux polarisations TE et TM à une fluence laser de $1,42 \text{ J/cm}^2$ et pour une seule impulsion laser. La figure 3.5 montre les images MEB des échantillons avec différentes périodes de réseaux : 710 nm , 760 nm et 790 nm , le faisceau laser est polarisé TM.

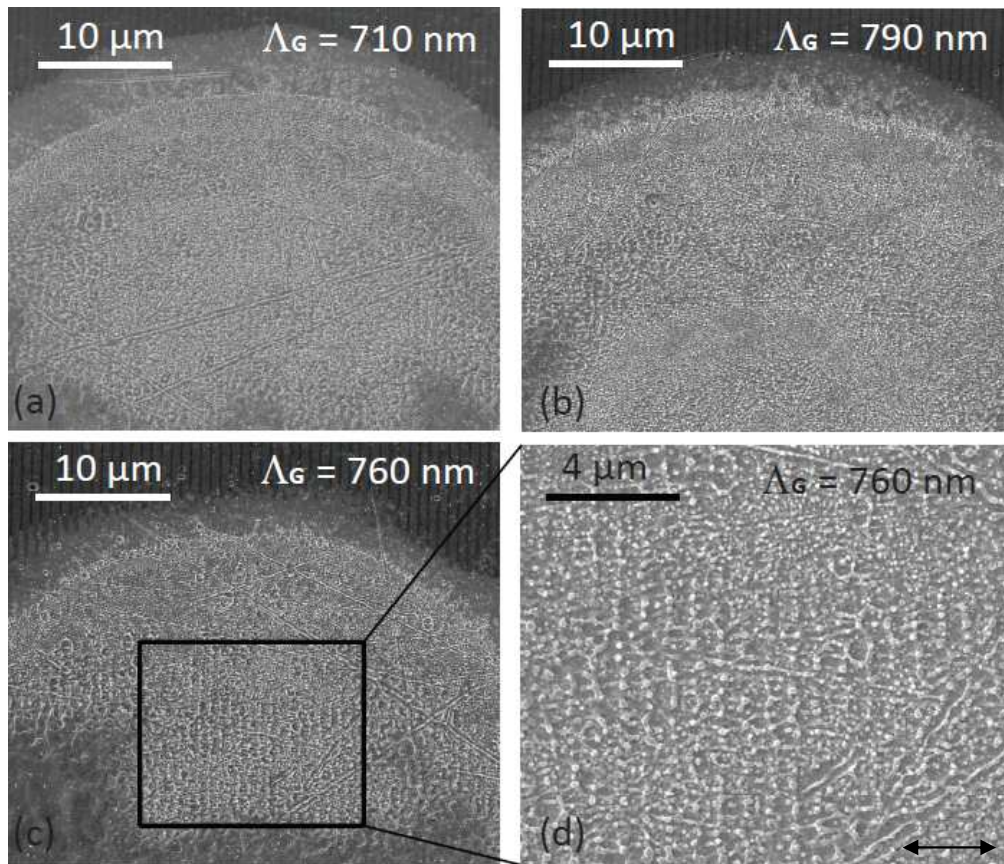


Figure 3.5 : Images MEB des échantillons avec les différentes périodes de réseau de 710 nm (a), 790 nm (b) et 760 nm (c, d) irradiés avec une seule impulsion laser femtoseconde polarisée TM, et une fluence de 1.42 J/cm^2 . La polarisation du laser est représentée schématiquement par les doubles flèches.

Les images (a) et (b) de la figure 3.5 ci-dessus montrent des échantillons de Nickel pré-structurés avec des réseaux ayant des périodes différentes de 710 et 790 nm. Aucune structure LIPSS perpendiculaire à la polarisation n'est observée, que ce soit sur l'un ou l'autre des échantillons. Dans le cas des deux polarisations (TM ou TE), nous n'avons observé aucune structure fine LIPSS sur les différents réseaux à différentes périodes excepté sur le réseau de période de 760 nm. Les images (c) et (d) de cette même figure 3.5 montrent l'échantillon de nickel avec le réseau de période 760 nm et son grandissement. L'agrandissement de la zone encadrée montre clairement la formation des LIPSS de type fine LIPSS pour des périodes bien définies.

Chapitre III.

Cela correspond à une résonance du plasmon de surface avec une longueur d'onde laser femtoseconde de 800 nm. La période de ces fines LIPSS est proche de 760 nm. Ceci est observé uniquement avec la polarisation TM, ce qui démontre clairement le rôle important joué par l'excitation des plasmons de surface sur la formation des fines LIPSS. Pour aller au-delà de ces premiers résultats qualitatifs, on a procédé à un examen systématique de toutes les périodes du réseau. Une quantification a été faite par la mesure de la densité des LIPSS sur la surface de l'impact, qui consiste à calculer le rapport entre la surface couverte par les LIPSS et la surface globale de l'impact laser.

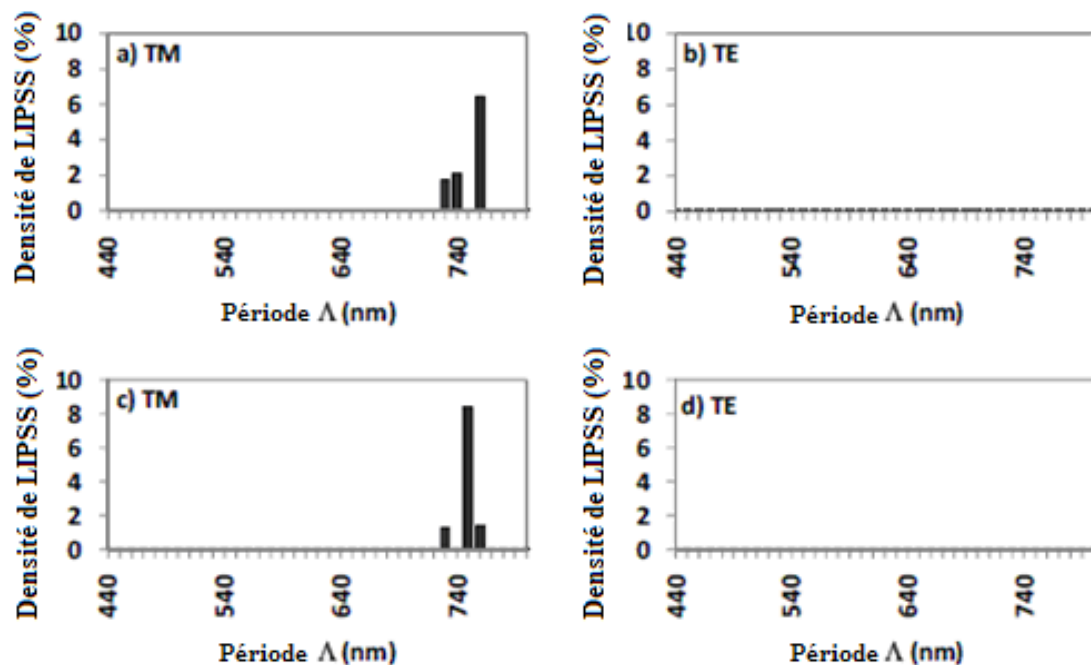


Figure 3.6. Densité des LIPSS en fonction de la période du réseau sur un substrat de nickel, avec une polarisation TM (a, c) et une polarisation TE (b, d). La fluence du laser est de $1.42 \text{ J} / \text{cm}^2$ (a, b) et $0.97 \text{ J} / \text{cm}^2$ (c, d). La densité des LIPSS est mesurée par le rapport entre la surface couverte par les structures fines LIPSS et la surface totale de l'impact laser.

Ces résultats sont reportés sur la Figure 3.6 pour deux fluences différentes de $1.42 \text{ J}/\text{cm}^2$ (a, b sur la Figure 3.6) et de $0.97 \text{ J}/\text{cm}^2$ (c, d sur la Figure 3.6) et pour différentes polarisations TE et TM. Pour une polarisation TE, la densité des LIPSS est nulle quelle que soit la période du réseau sur la surface du nickel ou la fluence utilisée (Figure 3.6 (b, d)). Pour la polarisation TM, en revanche, une forte augmentation de la densité des

Chapitre III.

LIPSS est observée pour une période proche de 760 nm, avec des valeurs nulles en dessous de 720 nm et au-dessus de 770 nm (a et c sur la Figure 3.6). Cette résonance forte sur la période observée sera discutée dans la section suivante. Ces phénomènes se produisent non seulement pour cette valeur de la fluence (1.42 J/cm^2), mais aussi pour une plus faible fluence laser à 0.97 J/cm^2 , comme le montre la Figure 3.6 (c). Ce comportement observé à différentes énergies, atteste que dans une gamme d'énergie bien définie et sous exposition laser par une seule impulsion, l'excitation des plasmons de surface joue un rôle précurseur dans la formation des LIPSS sous irradiation laser femtoseconde.

4. Analyse des Résultats

4.1. Calcul de la longueur d'onde du plasmon pour Ni

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, la forme la plus simple d'un plasmon de surface est une excitation électromagnétique qui peut exister à l'interface de deux milieux ayant des constantes diélectriques de signes opposés, par exemple dans notre cas le nickel et l'air. La technique utilisée dans notre cas pour l'excitation des plasmons de surface est le couplage de faisceau incident avec une modulation périodique de la surface du métal (réseau) [RAC68]. Du fait de la présence d'une structuration périodique sur la surface métallique, l'onde diffractée par le réseau est couplée aux ondes de plasmons de surface. L'excitation d'une onde plasmonique à la surface du matériau par une onde incidente peut conduire à un dépôt d'énergie modulé. Pour tenter d'apporter une explication au comportement observé au niveau de ce couplage et de la résonance aux périodes 750 nm et 760 nm du réseau, nous allons décrire ci-dessous les effets de l'irradiation d'impulsion laser ultra-courte sur les propriétés optiques conduisant à un changement de la résonance plasmonique de surface attendue.

Chapitre III.

Pour le calcul de la longueur d'onde du plasmon, on applique des conditions limites appropriées pour les champs résultant à l'interface diélectrique/métal. L'expression familière du vecteur d'onde du plasmon, comme nous l'avons présenté dans le chapitre I est :

$$k_{sp} = k'_{sp} + ik''_{sp} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Où ϵ_d est la permittivité du milieu diélectrique et $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ la constante diélectrique complexe du métal. La longueur d'onde du plasmon λ_{SP} correspond à la partie réelle de vecteur d'onde du plasmon k_{SP} et peut être écrite sous la forme suivante :

$$\lambda_{sp} = \frac{2\pi}{k'_{sp}} = \lambda \Re \left(\frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_d \epsilon_m} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

Le calcul de la longueur d'onde réalisé par J.P. Colombier à partir des données des références [Gra72, Pal85], donne pour $\lambda = 800$ nm, $\epsilon'_m = -13$ et $\epsilon''_m = 21.7$, une longueur d'onde de plasmon de surface $\lambda_{SP} = 792$ nm. On peut donc considérer que la période de résonance du plasmon attendue dans notre étude expérimentale serait de 792 nm.

4.2. Modification des propriétés optiques par une excitation laser ultracourte

Les résultats expérimentaux obtenus dans la section précédente (3) concernant la résonance du plasmon (autour de 750-760 nm) sont différents de ceux attendus (792 nm). Dans le cas d'un métal de transition comme le nickel, le passage de la résonance de 792 nm à 750-760 nm peut s'expliquer par un changement complexe de la densité électronique modifiant les transitions possibles entre les bandes d et s, en raison de l'excitation laser ultracourte. Du point de vue de la modélisation Drude-Lorentz, l'équation (3.2) de paragraphe 4.1 exige une correction au niveau de la fonction diélectrique ϵ_m due à l'excitation ultra-courte du nickel, cette correction peut faire évoluer cette résonance plasmonique de 792 nm à 750-760 nm [GCP11]. Par conséquent,

Chapitre III.

la constante diélectrique complexe se compose en deux parties, une partie correspondant à une excitation intrabande décrite par le modèle de Drude, et l'autre partie correspondant à des absorptions résonantes interbandes, basée sur le modèle de Lorentz : $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_D + \mathcal{E}_{IB}$. A une fréquence donnée, la longueur d'onde du plasmon de surface peut être modifiée par la variation de la constante diélectrique \mathcal{E} . Ceci nécessite d'évaluer l'effet produit par l'excitation du matériau. Dans le cas de notre longueur d'onde laser, les modifications dominantes des propriétés optiques résultent de la modification des états électroniques. Ainsi, pour le nickel, le terme \mathcal{E}_{IB} interbande est dominé par des transitions de la bande d à la surface de Fermi. L'énergie laser déposée dans un gaz d'électrons induit un écartement de la distribution des électrons autour de l'énergie de Fermi, donc affecte les transitions intrabande et interbande survenant dans le système électronique. Les transitions intrabande et interbande se produisant dans le système électronique sont alors modifiées.

La fréquence plasma dépend de la fonction de la constante diélectrique complexe \mathcal{E}_m décrite par le modèle de Drude-Lorentz [RDE98].

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_r + i\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_D + \mathcal{E}_{IB} = \left[1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma)} \right]_D + \left[\sum_{j=1}^k \frac{f_j \Omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j} \right]_D \quad (3.3)$$

Dans la partie correspondant au modèle de Drude (première terme de l'équation 3.3), les principaux paramètres (la fréquence du plasma ω_p et le taux de diffusion des électrons libres γ) décrivent la dynamique des porteurs libres dans un matériau lors des transitions intrabandes. Le mouvement des porteurs de charge localisés est décrit par le deuxième terme de l'équation 3.3, les oscillateurs harmoniques de Lorentz, ainsi f_j , ω_j , et Γ_j sont respectivement la force d'oscillateur, la fréquence centrale et le taux de diffusion des électrons excités par transitions interbandes indexées j. Les paramètres du calcul des fonctions diélectriques de l'intrabande et de l'interbande pour le Ni à 300 K, f_0 , f_j , γ et Γ_j , ont été extraits des données ajustées par Rakic et al [RDE98]. Selon ces données, les

Chapitre III.

fréquences plasma sont : $\omega_p = \Omega_p = \omega_p^0 = 15.92 \text{ eV}$, correspondant à deux électrons libres par atome. Dans ce calcul, les deux paramètres \mathcal{E}_r et \mathcal{E}_i varient, modifiant ainsi la longueur d'onde du plasmon de surface. Une représentation dans le plan $(\mathcal{E}_r, \mathcal{E}_i)$ est donnée sous forme de cartographie couleur sur la Figure 3.7 (a) [GCP11]. La figure 3.7 (b) montre la dépendance de la longueur d'onde du plasmon λ_{SP} avec les fréquences plasma liées au changement de la densité d'électrons contribuant aux transitions intrabandes et l'interbandes. Les paramètres sont calculés en fonction de ω_p , mais des arguments qualitatifs similaires pourraient être déduits à partir de l'évolution relative des forces d'oscillateur f_0 et f_j .

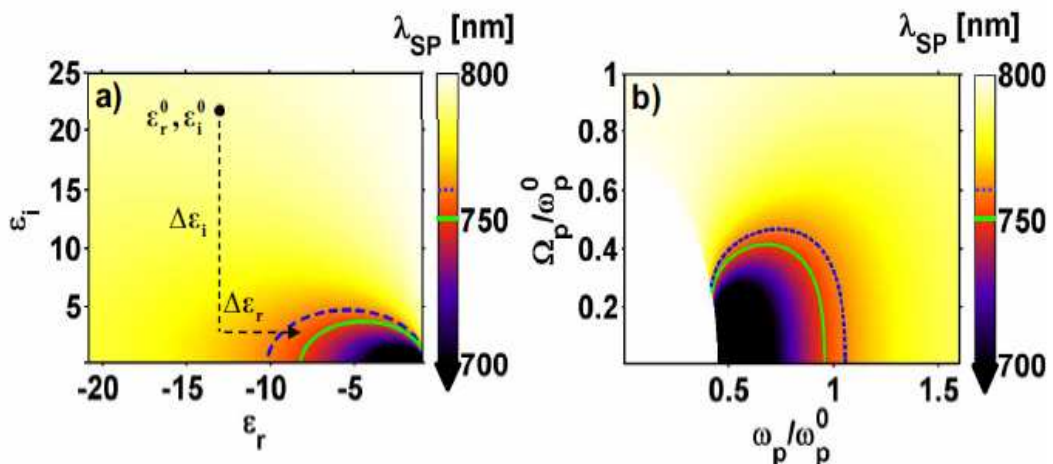


Figure 3.7 : (a) Longueur d'onde plasmon calculée dans le plan complexe de permittivité diélectrique. $\lambda_{SP} = 750 \text{ nm}$ est représentée par la courbe en vert et $\lambda_{SP} = 760 \text{ nm}$ par la courbe en bleue pointillée. La valeur attendue est (792 nm) indiquée en noir. L'ensemble des solutions possibles est tracé en fonction des fréquences plasma utilisées dans le modèle de Drude-Lorentz (b).

Il a déjà été supposé que la longueur d'onde du plasmon de surface et la période des LIPSS diminuent avec la densité électronique dans le cas du silicium [HQ10, BRK11]. Pour un métal de transition comme le nickel, le passage de la résonance de 792 nm à 750-760 nm peut résulter d'un changement complexe de la densité électronique. De fait, les transitions possibles entre les bandes d et s sont modifiées en raison de l'excitation

Chapitre III.

ultracourte laser, comme indiqué sur la figure 3.7 (b). $\lambda_{SP} = 760$ nm est la solution représentée par la courbe supérieure pointillée en bleu sur la Figure 3.7 (b) et $\lambda_{SP} = 750$ nm est la solution représentée par la courbe inférieure en vert sur la même figure. Ces deux courbes entourent les solutions possibles qui sont accessibles pour une contribution de la bande d inférieure à celle correspondant au cas de la température ambiante. Le seuil en énergie des transitions interbandes n'est pas clair dans le cas du Ni. En effet, les bandes d se chevauchent et ont des énergies d'électrons supérieures à l'énergie de Fermi, comme cela est présenté dans les calculs de structure de bandes électroniques de Lin et al [LZ08]. Le chevauchement d'une forte densité d'états de la bande d avec l'énergie de Fermi garantit que les électrons de la bande 3d peuvent être facilement excités vers la bande 4s. En raison de l'énergie des photons qui sont supérieure au seuil des transitions interbandes, les électrons des bandes d sont promus vers des états vides de la bande s ou p près du niveau de Fermi par des transitions interbandes directes [HKN07].

Comme la température des électrons du système augmente, des états vides seront disponibles en-dessous du niveau de Fermi (Fermi Smearing). La bande 4s ayant une densité d'états plus petite que celle du niveau de Fermi, ceci conduit à un changement de potentiel chimique aux énergies plus élevées et à une réduction de la contribution des électrons de la bande d [LZ08]. La contribution de ces électrons disponibles pour subir une transition diminue, entraînant une diminution de la fréquence de plasma Ω_p . En conséquence, la longueur d'onde du plasmon de surface résultante se réduit, ce qui s'accorde avec les mesures présentées sur la figure 3. 6. Cette analyse nous permet d'identifier la gamme de résonance plasmonique de surface pouvant être effectivement atteinte après une excitation ultra-courte. La diminution de la période spatiale pour les structures périodiques de surface obtenues expérimentalement pourrait ainsi être liée à la diminution de la longueur d'onde du plasmon de surface λ_{SP} . Cela advient suite à une diminution de la fréquence du plasma dans le solide.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude de la formation des LIPSS générées par l'irradiation d'un matériau avec des impulsions laser femtoseconde. Dans ce cadre nous avons réalisé une irradiation avec une seule impulsion et deux polarisations différentes TM et TE sur des réseaux présentant une large gamme de périodes allant de 440 à 800 nm. Sur la base de cette procédure expérimentale, nous avons démontré que les plasmons de surface induits sous une excitation laser femtoseconde conduisent à la génération de fines LIPSS sur la surface de nickel. Nos résultats révèlent que les fines LIPSS n'apparaissent que pour une période de réseau bien définie située autour de 750-760 nm, cela laisse penser que le couplage avec les plasmons de surface est responsable de la formation des ondulations. Les calculs théoriques montrent que la période du réseau attendue est différente de celle qui est calculée par la fonction de la constante diélectrique à $\lambda = 800$ nm. Le modèle de Drude-Lorentz a été appliqué en supposant que la constante diélectrique du nickel est susceptible de changer en raison de l'excitation laser ultra-courte.

Chapitre IV

« Influence du couplage électron phonon sur la formation des LIPSS »

Résumé : Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence du couplage électron-phonon sur la formation des LIPSS. Afin de rendre compte de cette influence, nous avons examiné quatre différents types de métaux présentant différentes constantes de couplage électron-phonon sous une irradiation laser femtoseconde. En somme, nous avons obtenu une corrélation entre la force de couplage électron phonon et l'amplitude des LIPSS.

1. Introduction

Nous avons abordé dans le chapitre précédent un mécanisme que nous supposons très important dans la formation des LIPSS. En effet, nous avons constaté que l'excitation des plasmons de surface par un laser femtoseconde conduit à un dépôt périodique d'énergie sur la surface du matériau. Cela peut amener à la génération de structures fines LIPSS sur la surface de nickel. Suite à un dépôt périodique d'énergie à la surface d'un matériau, l'équilibre thermique entre les différents systèmes (électrons-ions) se produit par un échange thermique entre les deux systèmes par l'intermédiaire du couplage électron-phonon. Faisant suite à ce résultat important présenté dans le chapitre I (section 2.2.2), nous supposons que la force de couplage électron-phonon est susceptible de jouer un rôle très important dans la formation des LIPSS. Ce coefficient de couplage électron-phonon a déjà été discuté dans le chapitre I. Pour examiner son influence sur la formation des LIPSS, nous avons utilisé quatre différents types de métaux présentant différentes constantes de couplage électron-phonon. Nous avons ainsi démontré l'existence d'une forte corrélation entre les propriétés des métaux et l'amplitude des LIPSS, autrement dit, entre la force de couplage électron-phonon et l'amplitude des LIPSS.

2. Rôle du couplage électron-phonon sur la formation des LIPSS

2.1. Procédures expérimentales

Dans ce travail, nous effectuons une étude comparative des structures périodiques sur deux types de métaux : des métaux de transition (Ni, W et Ru) et un métal noble (Cu) induites par un laser femtoseconde. Le montage de notre expérience est présenté sur la figure 2.15 du chapitre II. Les propriétés électroniques des deux types de matériaux, telles que la conductivité thermique K et la force de couplage électron-phonon, sont indiquées dans le tableau (4.1). Le ruthénium (Ru) a été choisi pour sa grande valeur de la force du couplage électron-phonon [BDF00]. Les autres matériaux ont été choisis en raison de leurs structures électroniques différentes et du comportement de la force de couplage électron phonon avec la température électronique T_e . La morphologie des surfaces des échantillons traités est étudiée avec un microscope électronique à balayage (MEB). Avant toute irradiation des matériaux, nous préparons notre échantillon par un polissage de la surface permettant de minimiser l'effet des défauts de surface. Le polissage a été effectué à l'aide d'une polisseuse automatique avec des disques SiC qui couvrent l'équivalent des grains de 180 à 2400 puis, sur des grilles abrasives rétinoides, en utilisant un liquide diamanté Mecaprex ($6 \mu\text{m}$ à $0.25 \mu\text{m}$). Après une série d'irradiation des échantillons, nous examinons nos impacts grâce aux différentes techniques de caractérisation dont nous disposons au laboratoire (Microscope optique, Microscope à force atomique (AFM) et Microscope électronique à balayage (MEB) (présentés dans le chapitre II). Ces techniques nous ont permis d'obtenir les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

Metals	A (%)	δ (nm)	K ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\gamma \times 10^{17}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$) (At $T_e=5000$ K)	T_m (K)	C_i ($\times 10^6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$)
Ru	61.2	16.2	117	18 (300K)	2607	2.9
W	50.4	23.3	170	4.3	3695	2.6
Ni	31.7	14.5	91	2	1728	3.8
Cu	3.7	12.6	398	2.1	1358	3.5

Tableau 4.1 : Propriétés des matériaux étudiés (Ru, W, Ni et Cu). A(%) présente l'absorption des matériaux, δ est la profondeur de peau, γ est la constante du couplage électron-phonon, K est la conductivité d'équilibre, T_m la température de fusion et C_i est la capacité calorifique des ions. Les différentes données sont extraites des références [LZ08, Pal85].

2.2. Résultats : Influence des propriétés des matériaux sur l'amplitude des LIPSS.

Ces résultats sont publiés dans la référence [CGF11]. Des études antérieures ont montré que les processus de formation des LIPSS sur les surfaces métalliques mettent en concurrence deux processus ultra-rapides, le couplage électron-phonon et la diffusion de l'énergie des électrons chauds. Toutefois, ces travaux ont été limités aux cas des métaux nobles [WG05, WG06, HVG09]. Nous étendons ces études pour d'autres métaux de types de transition, avec en grande partie des propriétés physiques et thermodynamiques différentes (tableau 4.1).

La figure 4.1 présente les images MEB de l'irradiation des différents métaux (Ru, W, Ni et Cu) ayant des coefficients de couplage électron-phonon allant de $2 \cdot 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$ à $18 \cdot 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$ (voir tableau 4.1).

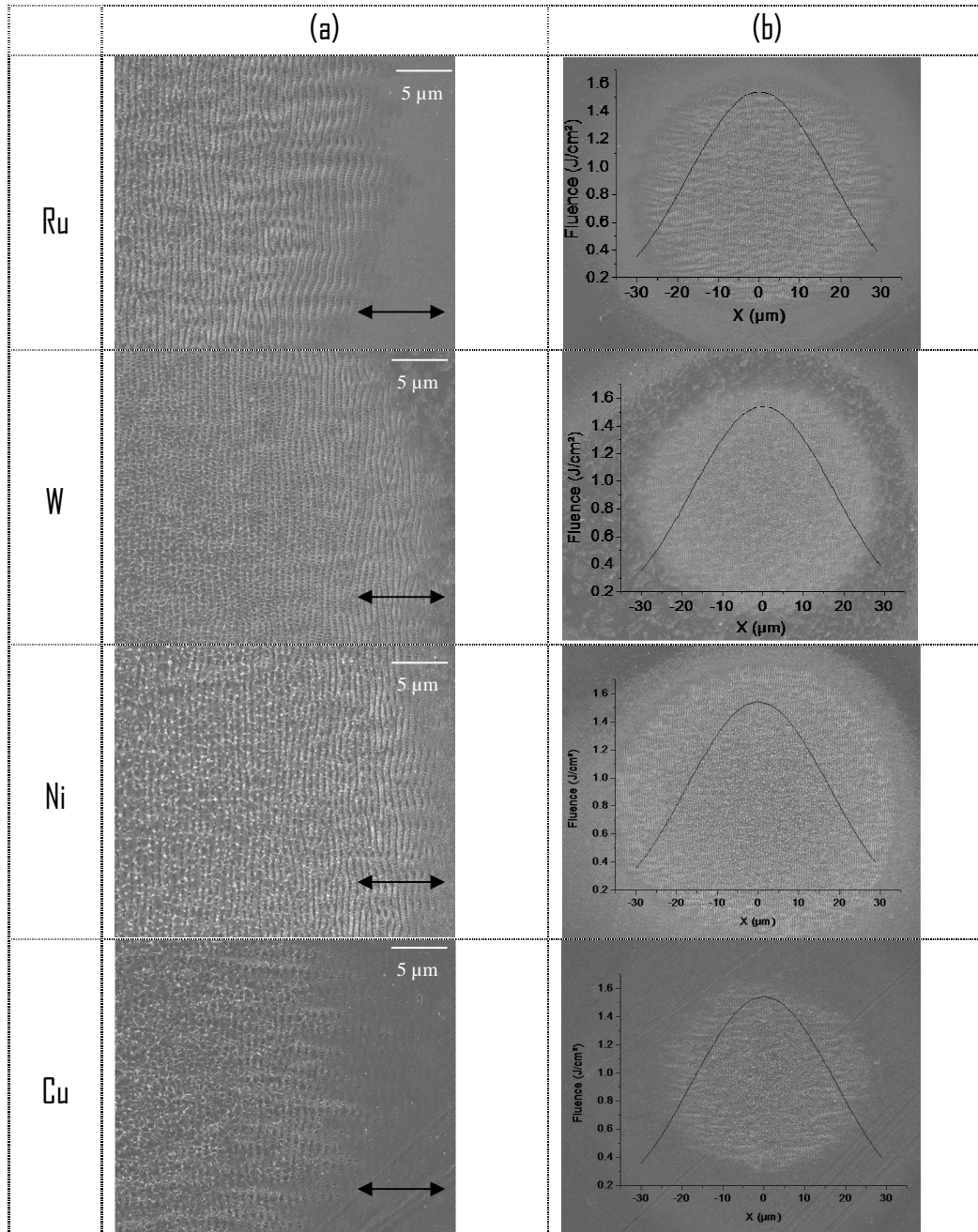


Figure 4.1 : Images MEB, pour différents métaux (Ru, W, Ni et Cu) sous les mêmes conditions expérimentales d'irradiation (fluence moyenne de 0.5 J/cm^2 et 50 impulsions). (a) images MEB (b) profil gaussien de l'intensité du faisceau laser, tel que déterminé par la mesure de la taille du faisceau. La direction du champ électrique est indiquée par la double flèche.

Chapitre IV

Dans des conditions expérimentales identiques pour tous les matériaux (fluence moyenne de 0.5 J/cm^2 avec 50 impulsions), les LIPSS sont observés sur tous les matériaux comme le montre la figure 4.1 (a) pour Ru, W, Ni et Cu. Les LIPSS sont perpendiculaires au champ électrique incident (double flèche, Figure 4.1(a)). Notons que l'énergie de l'impulsion laser est nettement plus élevée dans le centre de la zone irradiée en raison du profil du faisceau gaussien (figure 4.1 (b)). La présence d'une phase liquide lors de la formation des LIPSS, est attestée par des éjections de matière de petite taille autour de la zone d'impact. Cependant, l'amplitude de LIPSS, semble dépendre des propriétés des matériaux. Des travaux antérieurs effectués sur les métaux nobles confirment cette tendance [WG05, WG06]. Nous observons une forte corrélation entre l'amplitude des LIPSS et la force du couplage électron-phonon (γ) des matériaux, plus cette valeur de γ augmente plus l'amplitude des LIPSS est importante (Figure 4.2).

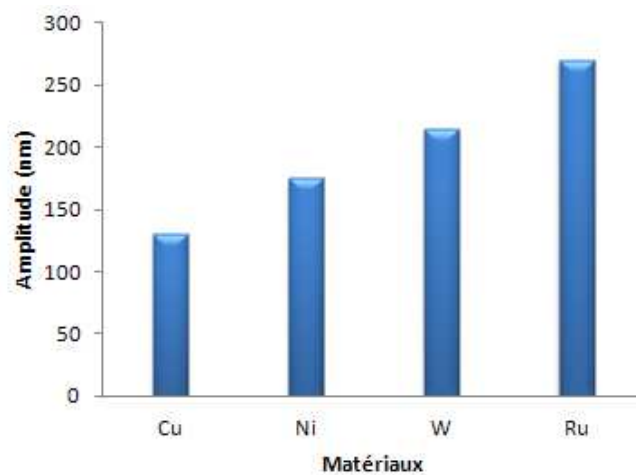


Figure 4.2. Amplitude des LIPSS de différents matériaux avec une irradiation laser d'une fluence de 0.5 J/cm^2 et 50 impulsions.

La période de LIPSS, telle que déterminée par les analyses MEB et AFM (Figure 4.3) se trouve à environ 560-640 nm, cette variation pouvant être due notamment à l'évolution de la longueur d'onde du plasmon par un changement de la densité d'électrons (section 4.2 chapitre III). L'amplitude des LIPSS, mesurée à différentes valeurs de fluences locales, est rapportée sur la figure 4.4. Cette dernière confirme l'évolution attendue de la force du couplage électron-phonon avec la température comme on le verra par la suite. Les valeurs plus élevées de la fluence correspondent à un régime où l'ablation se produit, ce qui n'est pas contradictoire avec la formation des LIPSS [OHM10].

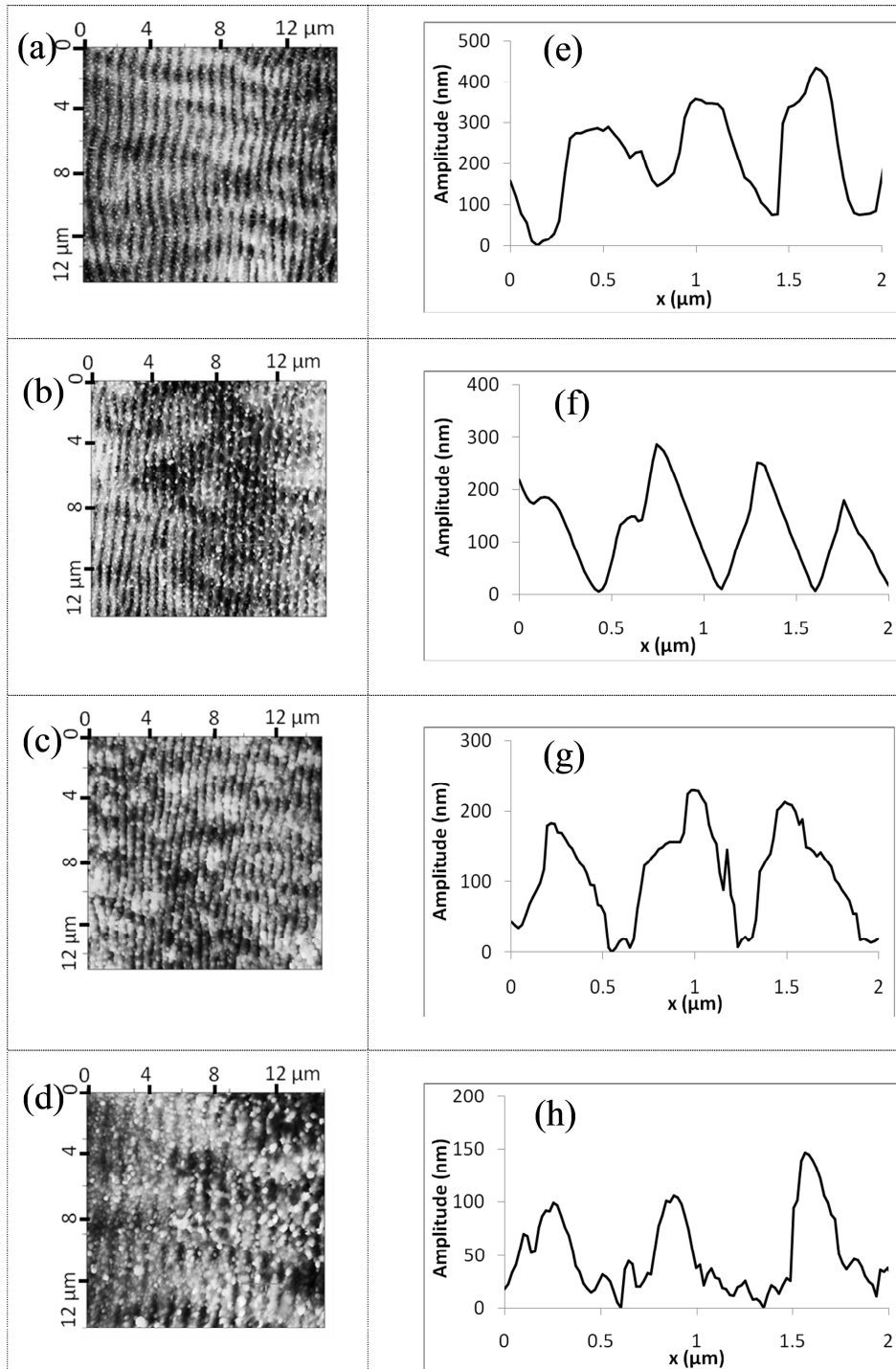


Figure 4.3 : Analyse de la morphologie des LIPSS sur les différents matériaux : Ru (a, e), W (b, f), Ni (c, g) et Cu (d, h) dans les mêmes conditions d'énergie et de nombre d'impulsion (0.5 J/cm^2 et 50 impulsions). Images AFM sur $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ (a, b, c, d) et lignes de profil déduites des images AFM, montrant la section transverse de la topographie des LIPSS(e, f, g, h).

Chapitre IV

Nous pouvons noter une augmentation de l'amplitude des LIPSS avec une augmentation de la fluence, c'est à dire avec la diminution de la distance par rapport au centre de l'impact pour le Cu et W. Le Ni présente lui une diminution significative de l'amplitude des LIPSS lorsque la fluence augmente, alors qu'une faible diminution est observée pour le Ru. Ces évolutions peuvent être liées à priori à l'évolution de la force de couplage électron-phonon γ en fonction de la température (figure. 4.5) [LZ08]. Cette évolution de la force de couplage γ du Ru avec la température n'est pas disponible dans la littérature, mais les résultats obtenus dans le présent travail suggèrent une diminution douce de γ avec l'augmentation de la température électronique de ce métal.

Comme l'énergie déposée dans le matériau dépend directement de la fluence, il semble que le profil du dépôt d'énergie a une grande influence. La profondeur de pénétration du tungstène est plus élevée que celles des autres matériaux étudiés, le confinement de ces matériaux est plutôt attribué à une relaxation différente après l'irradiation, cette question fera l'objet d'une discussion dans la section suivante.

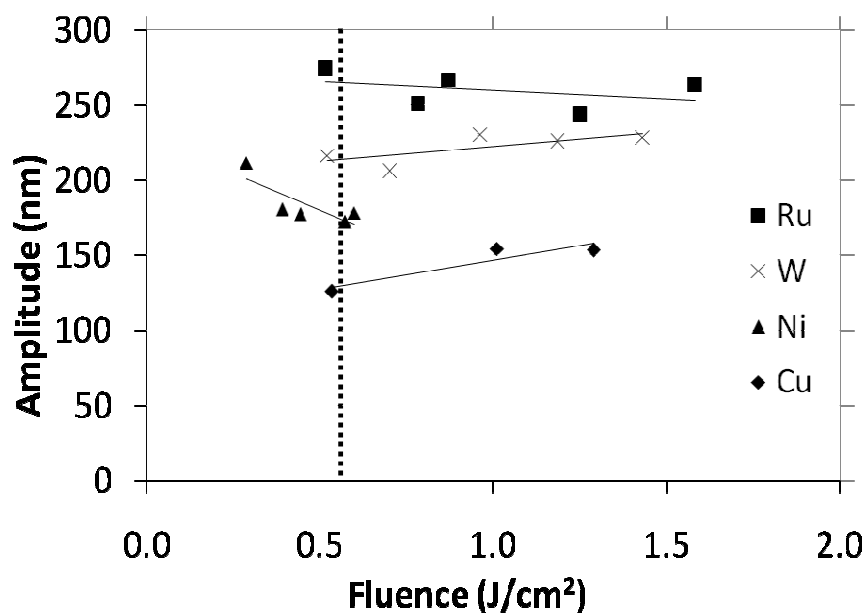


Figure 4.4. Amplitude des LIPSS pour différents matériaux avec 50 impulsions en fonction de la fluence locale. La ligne pointillée indique la valeur de la fluence correspondant aux mesures AFM de la figure 4.3.

Chapitre IV

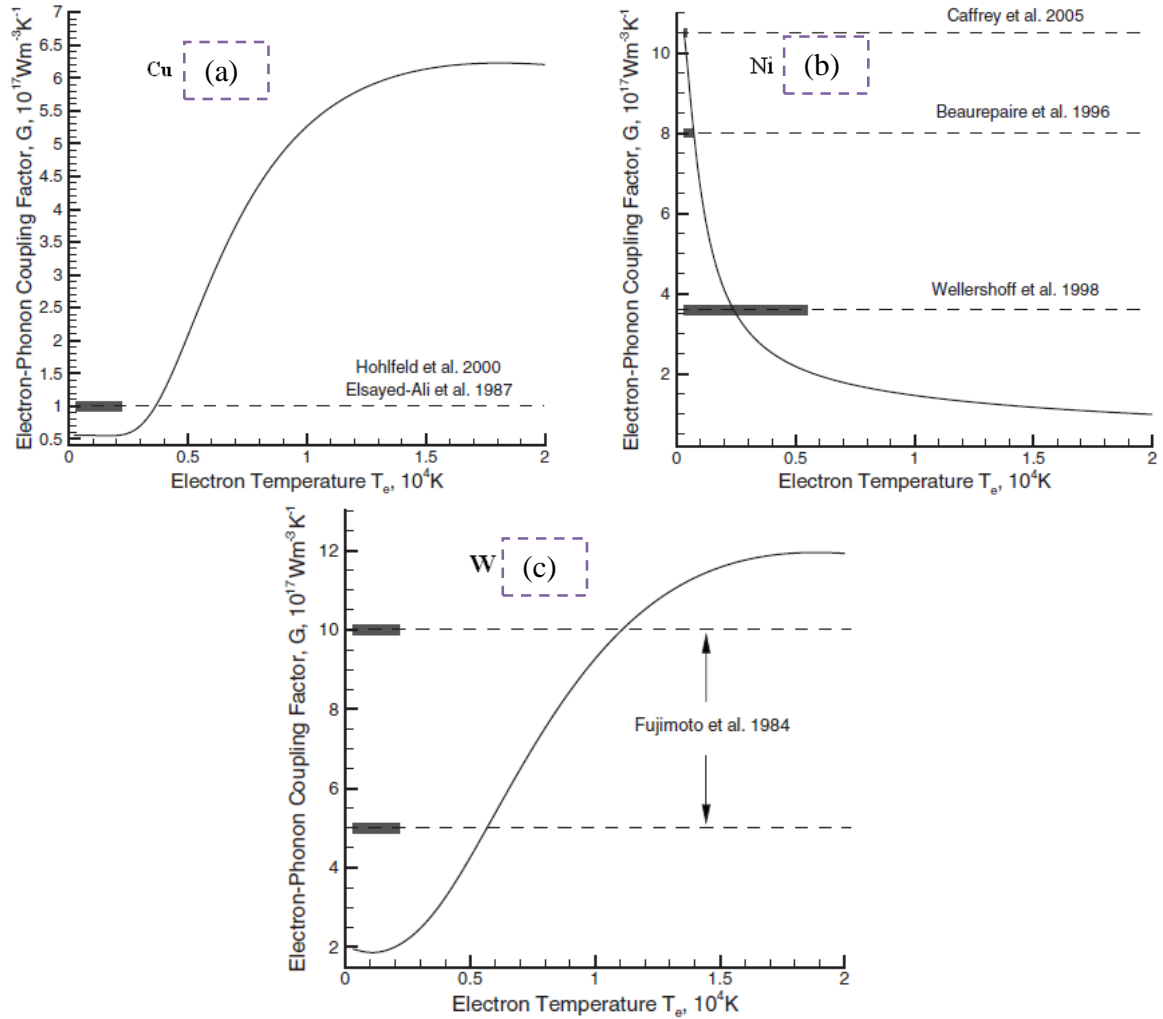


Figure 4.5. Evolution de la force de couplage electron-phonon en fonction de la temperature des electrons pour les differents métaux W (c), Ni (b) et Cu (a) selon [LZ08].

2.3. Discussion : Influence de la température électronique sur le couplage électron phonon en formation des LIPSS

Cette section propose une discussion sur la base des propriétés physiques des différents matériaux afin de mieux cerner leurs comportements sous irradiation par des impulsions ultracourtes. L'interaction d'une impulsion laser ultracourte avec la surface métallique conduit à une augmentation rapide de la température électronique T_e , jusqu'à atteindre typiquement 10^4 K, tandis que la thermalisation entre les sous-systèmes électronique et ionique se déroule sur une échelle de temps beaucoup plus longue (environ 1-50 ps) [AKP74]. La dynamique révèle un processus en trois étapes : la première étape est l'absorption complexe de la lumière laser, la deuxième étape est de modulation de la température électronique à des délais très courts et la dernière étape est les processus de relaxation hydrodynamiques qui refroidissent la surface métallique du système et qui pourraient générer des instabilités et un déplacement des lignes de contact gaz-liquide ou liquide-solide. À l'échelle nanométrique définie par la profondeur de peau, la lumière incidente se combine aux ondes électromagnétiques de la surface pour donner lieu à l'onde plasmon de la surface (SP). La génération SP le long de l'interface métal-air par une radiation incidente peut produire un dépôt d'énergie modulée et un gradient de température de la crête à la vallée des pré-ripples.

En raison d'une excitation laser ultrabrève, le nombre d'électrons libres et la fréquence des collisions électroniques peuvent radicalement changer, et les propriétés optiques évoluer significativement [GCP11, AKP74]. La durée de la relaxation thermique est déterminée par le taux d'échange d'énergie entre les électrons et le réseau cristallin. Durant les premières picosecondes, les électrons et le réseau de phonons commencent à s'équilibrer, et une couche mince de surface subit une fusion.

Pour étudier la corrélation entre la dynamique de la structure électronique après le chauffage laser et la dépendance de la fluence laser sur la nanostructure, on a fait le parallèle entre la profondeur de fusion L_c ou la profondeur de pénétration d'un matériau et l'amplitude des LIPSS. L_c est définie comme une distance de pénétration des électrons avant le couplage au réseau, elle dépend fortement de la température des électrons T_e et de la constante de couplage électron-phonon. En supposant que la température ionique T_i

Chapitre IV

de la couche chauffée est égale à la température de fusion T_m , la dépendance de L_c peut être estimée comme suit [CBS88] :

$$L_c = \left(\frac{128}{\pi} \right)^{1/8} \left(\frac{C_i}{A_e T_m} \right)^{1/4} \left(\frac{K}{\gamma} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

L_c est relié la conductivité d'équilibre K et à la force de couplage (e-ph) γ . A_e représente une dépendance linéaire à T_e de la capacité calorifique électronique C_e ($A_e = T_e \cdot C_e$) [AM76]. C_i est la capacité calorifique des ions.

La dépendance de L_c à la température électronique (T_e) est présentée dans la figure 4.6 : elle a été calculée par J.P. Colombier pour une plage de température électronique recouvrant celle obtenues dans notre expérience.

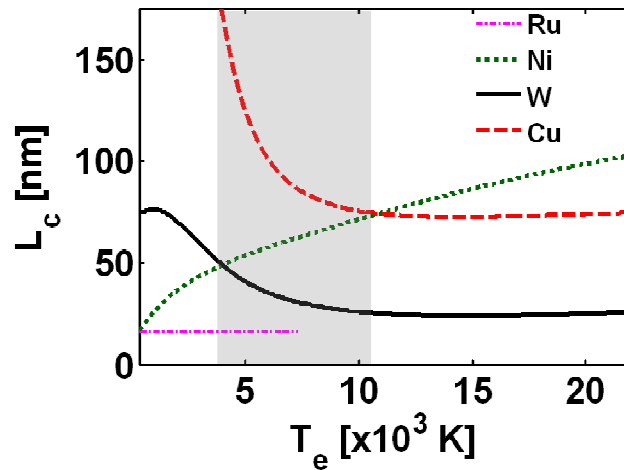


Figure 4.6 : Calcul de la profondeur de diffusion des électrons (L_c) en fonction de la température électronique pour les différents matériaux solides sur le seuil de fusion. La fenêtre correspondant à la plage prévue de la formation des LIPSS est représentée par la zone grise.

Chapitre IV

La profondeur de pénétration effective des électrons chauds L_c se traduit par la redistribution de l'énergie à l'intérieur d'un métal, durant le temps d'équilibre électron-phonon, au seuil de la fusion. Il serait utile d'estimer qualitativement le confinement de l'énergie induite par le laser. Dans cette estimation approximative, on suppose que la formation des LIPSS est liée à une phase de fusion à la surface du métal avec une température proche de celle de la fusion. Dans l'expérience, la variation de la température électronique est liée directement à l'influence de la fluence laser. Pour le Cu et W, lorsque la température électronique T_e augmente, la profondeur L_c diminue [AZI06]. Un processus inverse se produit pour le Ni, ce qui pourrait expliquer l'évolution d'amplitude des LIPSS en fonction de la température, observée dans la Figure 4.4. Ce résultat paradoxal peut être interprété dans le cadre de la topologie de la structure électronique. La structure de bande du Cu est représentée par une large bande d'électrons quasi-libres s-p située à quelques eV en dessous de l'énergie de Fermi, cette bande et la bande d qui est relativement étroite et facile à exciter se chevauchent et s'hybrident mutuellement comme cela est représenté sur la figure (4.7).

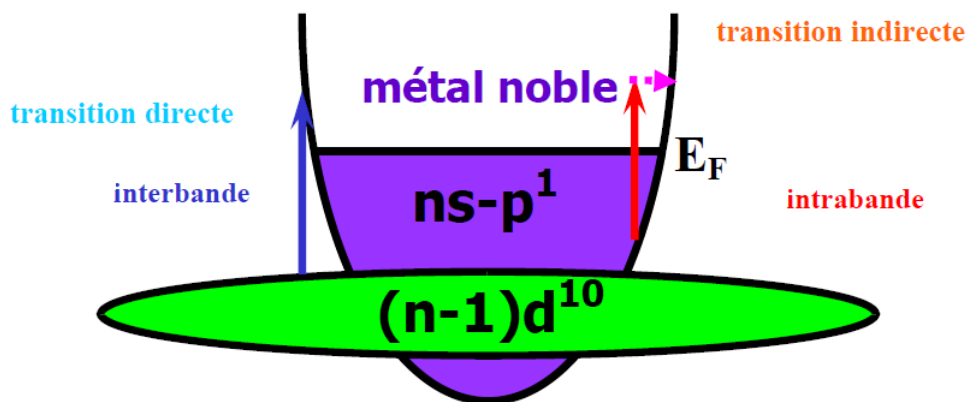


Figure 4.7 : Schéma représentant les deux types de transitions électroniques, interbandes et intrabandes, mises en jeu lors de l'interaction d'un métal noble avec la lumière, Une transition interbande est une transition directe, alors qu'une transition intrabande est une transition indirecte [Bil06]

Pour Cu, comme d'autres métaux nobles, une excitation thermique d'un grand nombre d'électrons de la bande d produit un renforcement du couplage électron-phonon et une réduction du libre parcours moyen des électrons $\lambda_e = V_F \tau_{ep}$, où V_F est la vitesse des électrons de Fermi et τ_{ep} caractérise le temps de couplage électron-phonon. La tendance

Chapitre IV

de l'évolution de l'amplitude des LIPSS en fonction de la température pour les métaux de transition disposant de bandes 3d (Ni), 4d (Ru) et 5d (W) est inversée. Pour comprendre cette tendance, rappelons que les métaux de transition se différencient par rapport aux métaux nobles en raison de leur niveau de Fermi qui tombe dans la bande d, tandis que pour les métaux nobles, la bande d est remplie d'électrons. Aussi, dans le cas de l'excitation des métaux de transition, l'excitation thermique des électrons de la bande d en dessous du niveau de Fermi vers l'état d'énergie supérieurs peut produire un déplacement du potentiel chimique. La distribution de l'énergie est donc modifiée et γ diminue avec l'augmentation de T_e . Pour le Ru l'évolution de la force de couplage électron-phonon avec la température n'est pas traitée dans la littérature, mais les résultats obtenus dans ce présent travail suggèrent une diminution faible avec la température électronique pour ce métal. Cet effet a été démontré dans la référence [LZ08] pour le Ni et Ti mais des arguments semblables devraient rester valables pour le Ru. Pour le W, en raison de leur niveau de Fermi qui tombe dans la bande d, la diminution de γ commence pour une température T_e supérieure à la gamme considérée, ainsi L_c montre une légère baisse sur la figure 4.6 pour ce métal. La taille de la couche fondue détermine le confinement de l'énergie absorbée et le gradient longitudinal de la température du métal $\Delta_z T$. Ce gradient détermine la distribution de la pression et l'expansion perpendiculaire de la surface à la vitesse du son. Les gradients de surface pourraient participer à la force locale de Marangoni, pouvant affecter la croissance des ondulations, comme cela a été discuté dans les références [HVG09, GVR09].

3. Conclusion

La présente étude se concentre sur le rôle important du couplage électron-phonon dans l'évolution de l'amplitude des LIPSS dans les matériaux métalliques sous irradiation laser ultrarapide. On a exposé à une irradiation laser ultracourte, dans des conditions expérimentales identiques, deux types de métaux (noble et de transition) possédant différentes propriétés, dont différentes constantes de couplage électron-phonon. Il résulte de ces expériences que la force de couplage électron-phonon s'avère être l'un des paramètres clés à l'origine de la croissance des LIPSS formées sur les métaux. On démontre également que l'amplitude des ondulations, mesurée à différentes valeurs de fluence confirme l'évolution attendue de la force de couplage électron-phonon avec la température. Enfin, le présent travail explore l'évolution, inconnue jusque-là, du couplage électron-phonon avec la température pour le Ruthénium. Il semblerait que le comportement de ce dernier ressemble à celui du nickel, avec une diminution faible de la force de couplage électron-phonon avec la température.