

ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

GREMI : Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

THÈSE présentée par :

Thi Trang Dai HUYNH

soutenue le : **20 Novembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique Energétique**

**Etude de la dynamique de formation de nanostructures
périodiques sur une couche mince de cuivre induites par
impulsions laser nanoseconde et picoseconde à 266 nm**

THÈSE dirigée par :

Nadjib SEMMAR

Professeur à l'université d'Orléans

JURY :

Eric MILLON

Jüergen REIF

Thierry SARNET

Chantal BOULMER-LEBORGNE

Corinne CHAMPEAUX

Nadjib SEMMAR

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Professeur à l'université d'Orléans

Professeur à l'université

Brandendourg Technique Cottbus

Chargé de Recherche CNRS – HdR,
LP3 – Aix Marseille Université

Professeur à l'université d'Orléans

Professeur à l'université de Limoges

Professeur à l'université d'Orléans

Remerciements

J'aimerais tout d'abord, à travers ces lignes, remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réussite de cette thèse. A ce titre, mes remerciements s'adressent, tout d'abord, à Monsieur Jean-Michel POUVESLE et Madame Chantal BOULMER-LEBORGNE, directeurs de recherche au CNRS et directeurs du laboratoire pour m'avoir accueillie au GREMI. Je tiens en particulier à exprimer ma plus sincère gratitude à Monsieur Nadjib Semmar - mon directeur de thèse pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant ces quatre dernières années.

J'exprime ma reconnaissance aux membres du jury (Eric MILLION, Jüergen REIF, Thierry SARNET, Chantal BOULMER-LEBORGNE, Corinne CHAMPEAUX, Nadjib SEMMAR) qui ont accepté d'évaluer les travaux présentés dans ce manuscrit et de se déplacer afin de participer à ma soutenance de thèse.

Pour leur aide précieuse et leurs disponibilités, je tiens à remercier Agnès PETIT, Mireille GAILLARD, Jacky MATHIAS, Guy COUDRAT, Bernard DUMAX, Cécile PERRARD, Amer MELHEM, Guillaume SAVRIAMA, Audrey SAULDUBOIS, Marylène VAYER. Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du GREMI permanents et non permanents, les thésards du GREMI pour l'ambiance qui règne dans ce laboratoire.

Enfin, je remercie affectueusement mes parents, ma famille et tous mes amis pour leur soutien permanent et inconditionnel.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....	13
1.1 Introduction	13
1.2 Interaction laser - matière en régime pulsé	13
1.2.1 Mécanismes d'absorption de l'énergie laser dans un matériau	14
1.2.2 Modèle à deux températures	16
1.2.2.1 Dans le régime femtoseconde	17
1.2.2.2 Dans le régime picoseconde	18
1.2.2.3 Dans le régime nanoseconde	19
1.2.3 La distribution spatiale de l'énergie	21
1.2.3.1 Fusion par laser	22
1.2.3.2 La croissance de la vaporisation et la pression de recul	23
1.2.3.3. La convection Marangoni dans le liquide métallique	24
1.2.3.4 L'ablation par faisceau laser	25
1.3 Formation des LIPSS	26
1.3.1 Phénoménologie	26
1.3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la formation des LIPSS	28
1.3.2.1 Influence de la durée d'impulsion	28
1.3.2.2 Influence de la fluence et du nombre de tir laser	29
1.3.3 Les différents modèles concernant la formation des LIPSS	30
1.3.3.1 Vue générale.....	30
1.3.3.2 Modèle classique	31
1.3.3.3 L'interférence entre l'onde incidente et les plasmons de surface	34
1.3.3.3 Auto – organisation	34
1.3.4 Modèle de la formation des LIPSS sur CMC induites par le laser ps	36
1.4 Conclusion.....	37
Références	38

CHAPITRE 2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	47
2.1 Introduction	47
2.2 Préparation des échantillons	47
2.2.1 Propriétés physiques des matériaux	47
2.2.2 Technique de dépôt de cuivre sur silicium et sur verre	48
2.3 Caractéristiques des lasers pico et nanoseconde	49
2.4 Les méthodes d'analyse des résultats	51
2.4.1 Introduction	51
2.4.2 Détermination de la forme temporelle des impulsions lasers ns et ps	51
2.4.3 Détermination de la distribution spatiale du faisceau laser pompe et sonde.....	52
2.4.4 La méthode de Réflectométrie Résolue en Temps (RRT)	54
2.4.4.1 Revue de la méthode	54
2.4.4.2 Montage de la méthode RRT	57
2.4.4.3 La sélection du laser sonde.....	58
2.4.4.3 Dynamique des changements de phase induite par laser ns	60
2.4.5 Caractérisation ex situ des échantillons	61
2.5 Dispositif optique pour l'étude expérimentale de la formation des LIPSS.....	63
2.6 Calcul de la fluence laser	65
2.7 Conclusion.....	67
Références	68
 CHAPITRE 3 : MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE DES CMC SOUS L'EFFET DE TIRS LASER MULTIPLES.....	 71
3.1 Introduction	71
3.2 Procédures expérimentales.....	71
3.3 Effet de la durée d'impulsion	72
3.4 Seuil l'ablation sur CMC	74

3.4.1 Introduction	74
3.4.2 Conditions expérimentales	75
3.4.3 Résultats	76
3.5 Effet d'incubation sur l'ablation des CMC.....	77
3.5.1 Introduction	77
3.5.2 Résultats	79
3.5.3 Discussion	82
3.6 Effet du spot laser sur la formation des nanostructures.....	84
3.6.1 Cas du spot laser ($2w \sim 400 \mu m$).....	84
3.6.2 Cas du spot laser ($2w \sim 80 \mu m$).....	89
3.6.3 Discussion	92
3.7 Effet de la dose d'irradiation sur l'amplitude des nanostructures	93
3.7.1 Introduction	93
3.7.2 Conditions expérimentales	93
3.7.3 Effet de la fluence locale du faisceau laser	94
3.7.4 Effet des tirs multiples.....	98
3.8 Structure interne des LIPSS.....	100
3.8.1 Technique	100
3.8.2 Structure en plan parallèle des cônes réguliers	101
3.8.3 Structure interne en plan perpendiculaire des cônes réguliers	102
3.9 Conclusion.....	105
Références	106

CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE LA FORMATION DES NANOSTRUCTURES PAR METHODE RRT..... 109

4.1 Introduction	109
4.2 Analyse des signaux RRT sur des CMC en régime laser nanoseconde.....	109
4.2.1 Conditions expérimentales	109
4.2.2 Effet de la fluence laser et de l'épaisseur des CMC.....	110

4.2.3 Effet du nombre de tir laser et de la nature des substrats	112
4.3 Analyse des signaux RRT sur des CMC en régime laser picoseconde	116
4.3.1 Conditions expérimentales	116
4.3.2 Effet du nombre de tirs.....	116
4.3.2 Effet de la fluence laser	119
4.3.3 Comparaison des signaux de réflectivité en régime pico et nanoseconde	120
4.4 Modifications de la réflectivité ‘statique’ pendant la formation des nanostructures induite par impulsion laser picoseconde	121
4.4.1 Conditions expérimentales	121
4.4.2 Cas du laser sonde He - Ne	122
4.4.3 Effet de la longueur d’onde du laser sonde sur la caractérisation de la réflectivité ..	124
4.5 Modèle de la formation des nanostructures sur CMC induite par faisceau laser picoseconde	127
4.6 Conclusion.....	131
Références	132
CONCLUSION GENERALE	133
ANNEXES.....	137
Annexe A.....	137
Annexe B.....	142
Annexe C :.....	149
Annexe D :	152

Introduction générale

Lors de l'irradiation laser de la surface d'une cible solide, l'énergie électromagnétique transmise à la matière provoque des changements d'état et/ou des transformations thermodynamiques dans le matériau irradié selon le niveau d'énergie absorbée et selon la durée de l'impulsion (du nano au femtoseconde) [1-3]. Une des conséquences de cette interaction est également la déformation de la surface par effet d'ablation ou d'évaporation dans le cas général, mais également dans lequel il peut y avoir l'apparition d'une phase liquide en présence d'une tension superficielle due à l'effet Marangoni [4-6]. Concernant des surfaces plus complexes comme les couches minces, cette interaction peut induire également le décollement partiel ou intégral de la surface dû au stress thermique (déformation thermomécanique/dilatation différentielle). Cette réorganisation des énergies de surface a pour conséquence l'apparition d'une ou plusieurs morphologies plus ou moins organisées ou structurées selon les paramètres lasers et les matériaux irradiés. Les nanostructures périodiques font partie des morphologies qui ont focalisé l'intérêt de plusieurs travaux de recherche [5-11]. Ces nanostructures sont appelées structures périodiques de surface induites par laser ou « LIPSS » en anglais pour 'Laser Induced Periodic Surface Structure', parfois appelées également « ripples ». Elles ont été observées pour la première fois par Birnbaum en 1965 [7] sur un semi-conducteur après irradiation par un laser à rubis (figure 1).

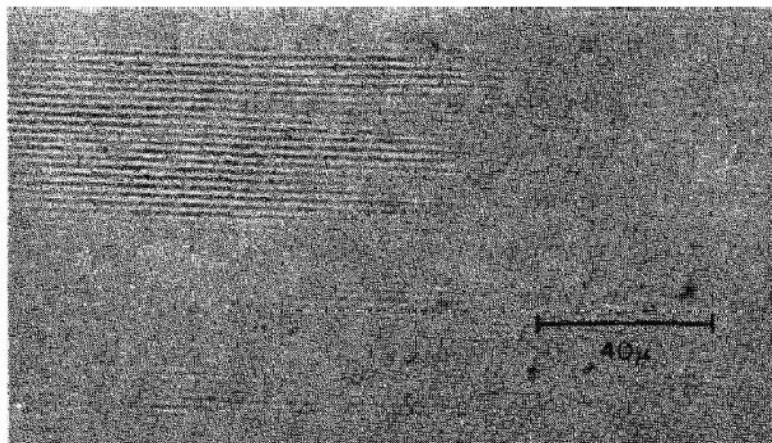


Figure 1 Formation des LIPSS sur une cible de germanium induite par le laser à rubis à une densité de puissance de 10^4 W/cm^2 [7].

Par la suite, d'autres travaux ont montré les propriétés remarquables de ces nanostructures : elles apparaissent sur tous les types de matériaux (semi-conducteurs,

diélectriques, métalliques et polymères) et à toutes les durées d'impulsions laser de la nanoseconde à la femtoseconde. Ces nanostructures peuvent être perpendiculaires et /ou parallèles à la direction de la polarisation du laser ; la distance entre deux stries consécutives est petite et/ou proche de la longueur d'onde d'irradiation (sous-multiple de la longueur d'onde). Des organisations plus complexes peuvent se présenter avec des superpositions de phases ou d'amplitudes, par exemple lors de l'utilisation d'un diaphragme circulaire sur un faisceau laser nanoseconde [8].

Ces nanostructures ont stimulé de nombreuses recherches en raison de leurs applications dans les domaines des technologies micro et nanométriques, telles que la lithographie, la mise en mémoire des données à haute densité, les systèmes nano et micro-électromécaniques (NEMS/MEMS) [9-11]. Par exemple, une structure LIPSS peut être utilisée pour la création d'une rugosité de surface de composants MEMS, afin d'améliorer l'adhérence de surface ou la performance du micro-dispositif. De plus, une structure LIPSS est également utilisée pour fabriquer des grilles, des jonctions peu profondes de transistors métal-oxyde-silicium (MOS), des affichages à cristaux liquides et des média à texture d'enregistrement magnétique. Pour ces applications industrielles de pointe, une meilleure compréhension des mécanismes physiques est nécessaire afin d'améliorer le contrôle et l'efficacité de la formation des LIPSS. La figure 2 montre un schéma général des relations entre les éléments d'influence tels que les lasers, les matériaux, les méthodes d'analyses ainsi que la proposition des mécanismes physico-chimiques de formation.

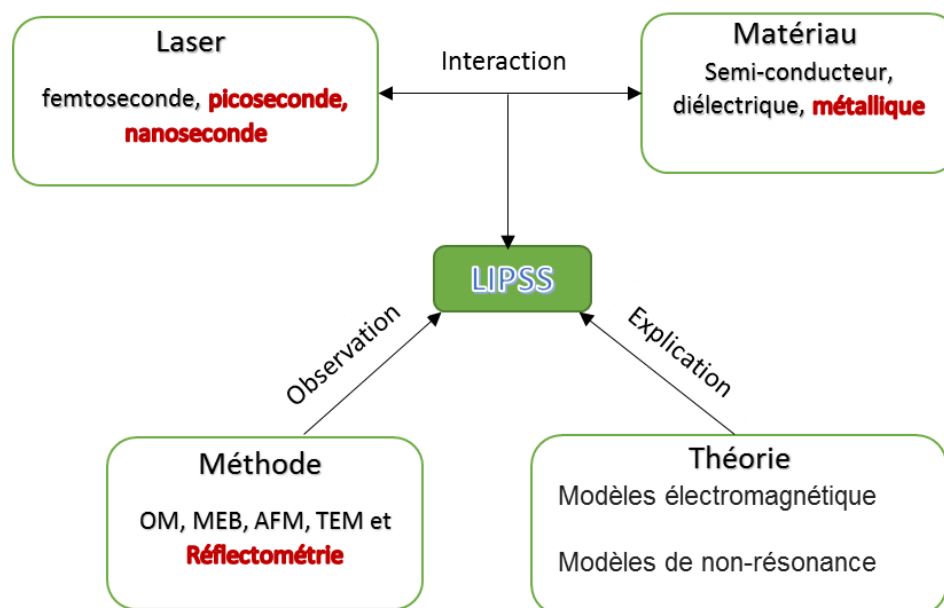


Figure 2. Synoptique général concernant l'étude de la formation des LIPSS.

Les paramètres influant la formation des LIPSS

Deux types de LIPSS sont distingués : ceux à faible fréquence spatiale (LSFL) et ceux à grande fréquence spatiale (HSFL). Leurs orientations peuvent être perpendiculaires ou parallèles à la polarisation du faisceau laser incident, en fonction des paramètres du laser et des propriétés du matériau. Les LSFL ont une période spatiale proche de la longueur d'onde d'irradiation. Les HSFL ont une période spatiale qui est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du laser (sous multiple). Dans la bibliographie, ces types de LIPSS ont été généralement identifiés dans le régime femtoseconde à partir des longueurs d'onde de l'infrarouge moyen (800 nm) jusqu'à l'extrémité bleue du spectre visible (435 nm) sur les semi-conducteurs [12, 13], les métaux massifs [14, 15] et les diélectriques [15, 16]. Leurs périodes spatiales obtenues sont de 75 à 350 nm pour HSFL [17, 18] et de 500 à 800 nm pour LSFL [19]. Afin d'explorer la possibilité de réduire la valeur de la période des LIPSS, nous avons utilisé un laser picoseconde à longueur d'onde UV (266 nm), qui permet en effet d'obtenir des périodes entre 60 et 266 nm (détaillée dans le chapitre 3). La figure 3 montre un des exemples de structure LIPSS obtenus dans notre travail.

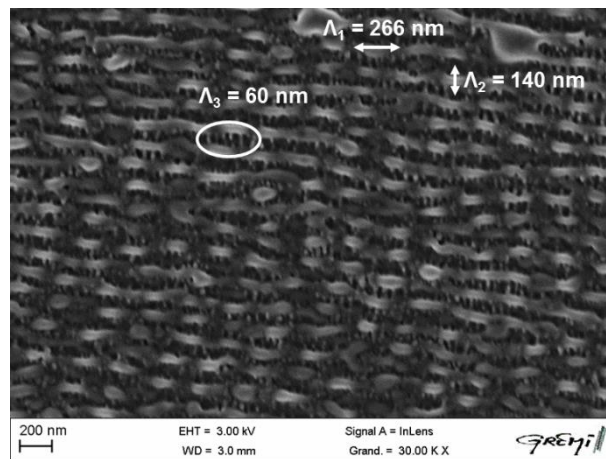


Figure 3 Exemple de structures LIPSS obtenues sur la surface de couche mince de cuivre sous l'irradiation laser picoseconde à 266 nm avec 20 mJ/cm², 5000 tirs.

Les caractéristiques de LIPSS dépendent essentiellement des paramètres laser tels que la durée d'impulsion, la longueur d'onde, la polarisation, la dose d'irradiation (la fluence et le nombre de tirs) ainsi que des propriétés du matériau (*chapitre 1, section 1.3*). **Les résultats obtenus dans ce travail ont montré que les LIPSS sont généralement produites dans un régime de multi-impulsions laser à faible fluence autour du seuil d'ablation.** Ce dernier peut être déterminé par divers procédés expérimentaux. Une technique développée par Liu [20] est fréquemment utilisée. Elle consiste à mesurer la taille de la zone irradiée (le diamètre du

faisceau laser sur la surface irradiée par exemple) à différentes énergies laser. Cette technique a été utilisée avec un laser Nd: YAG (10 ns, 1064 nm) sur les surfaces métalliques pour déterminer les seuils d'ablation [21]. Les résultats dans la référence [21] ont montré qu'une diminution du seuil d'ablation est obtenue lorsque le nombre de tirs laser augmente. Cette diminution est due à l'effet d'accumulation induit par le stockage d'énergie de stress - pression thermique. De nombreuses études ont été par la suite menées sur l'évolution de l'accumulation sous irradiation laser ultra-courte sur les semi-conducteurs [22], les isolants [23] et les métaux [24]. Dans le cas des couches minces de cuivre (CMC), l'effet d'accumulation a été surtout étudié avec différentes sources laser (fs, ps et ns) à des longueurs d'onde (1064 nm et 800 nm) [24-29]; un seuil d'ablation est obtenu aux environs de 50 à 165 mJ/cm² concernant de Cu(200)/NaCl [25] et de 272 mJ/cm² pour Cu(500nm)/Cr(250nm)/Si [24]. Néanmoins, une étude détaillée du comportement d'incubation des CMC en utilisant un laser picoseconde dans le spectre ultra-violet n'a pas encore été rapportée. Nous aborderons donc dans *la troisième contribution de notre thèse*, les nouveaux résultats tels que le seuil d'ablation, les modifications de morphologie de surface sur CMC dues à l'effet d'incubation.

Les méthodes d'analyses des LIPSS

Les structures périodiques de surface ont été principalement étudiées avec des analyses *ex situ* telles que MEB, AFM, et plus rarement, la microscopie électronique en transmission TEM. Ces méthodes permettent de déterminer l'orientation, la période spatiale, l'amplitude et la structure interne des LIPSS. Le but de notre travail de thèse est de montrer la faisabilité du contrôle de la formation des nanostructures par la méthode de réflectométrie résolue en temps (RRT) associée à des caractérisations *ex situ*. Le détail de ces méthodes est présenté dans *le chapitre 2*. La méthode de RRT est une méthode originale pour l'étude des LIPSS. Elle présente l'avantage d'étudier *in situ* et en temps réel le phénomène des déformations en surface (plissement, décollement) et éventuellement associé à l'apparition des nanostructures.

La méthode de RRT a été largement utilisée dans la littérature en raison de sa grande sensibilité et de sa très bonne résolution spectrale/spatiale. Cette méthode est utilisée pour sonder les variations de la réflectivité de la surface de l'échantillon pendant et après l'irradiation laser pompe. Les variations du signal réfléchi dépendent de la température et des changements de phase de la surface de l'échantillon (par exemple fusion, ablation douce,...). Dans la littérature, les méthodes de RRT sont utilisées pour l'étude des phénomènes thermo-physiques apparus sous l'irradiation laser en régime nanoseconde. En effet, la durée et le seuil de fusion des couches minces métalliques induits par un laser ns ont été déterminés par cette méthode

[30, 31]. Elle est également puissante pour observer les transitions de phase (solide/liquide) [32] ainsi que pour estimer la rugosité de surface dans le cas de couches minces transparentes comme le TiO_2 [33]. Nous nous sommes donc intéressés à l'utiliser pour l'étude des changements d'état (la fusion, le décollement et l'ablation) ainsi que la formation des plissements sur la surface des CMC induite par les lasers ns et ps (*chapitre 4*).

Discussion des mécanismes de formation des LIPSS

Du point de vue théorique, on trouve plusieurs propositions de mécanismes de formation des LIPSS dans la littérature. C'est Birnbaum, le premier, qui proposa un mécanisme lié à la diffraction produite au foyer d'une lentille. Plusieurs autres mécanismes ont été par la suite proposés tels que l'oscillation du plasma créé à la surface par le laser et le mécanisme d'interférence optique. Ce dernier est suggéré pour la première fois par Emmony en 1973 [29] et ensuite formalisé par Sipe et al en 1982 [34]. Récemment, il a été amélioré en considérant les processus non linéaires tels que la génération de seconde harmonique [35] et l'auto organisation [37] notamment pour expliquer la formation des HSFL. Actuellement, deux modèles fondamentalement différents sont discutés dans la littérature :

- + *les modèles électromagnétiques* (l'interférence entre l'onde électromagnétique et la rugosité des surfaces par Sipe [34], et l'interférence entre l'onde électromagnétique et les plasmons de surface par Huang [36])

- + *les modèles de non résonance* (auto organisation par Reif [37], l'excitation d'onde capillaire par Ursu [38] et l'accumulation de défauts par Emel'yanov [39]).

Ces modèles sont abordés dans *le chapitre 1 – section 1.3.3*. En général, ces modèles sont proposés pour l'interprétation de la formation des LIPSS (HSFL et LSFL) dans le régime femtoseconde (les phénomènes optiques (EM) sont dominants uniquement dans ce régime). Néanmoins, les nanostructures obtenues dans notre travail sont fabriquées par laser ps qui est un régime intermédiaire entre le régime ns et fs. Dans ce régime ps, tous les phénomènes optique et thermique peuvent apparaître dans le processus de l'interaction laser - matière. Nous proposons donc les modèles de non résonance associés aux phénomènes thermiques (la convection de Marangoni et l'onde capillaire). Ce modèle est présenté dans les *chapitres 4*.

Objectifs de la thèse

Pour une meilleure compréhension des phénomènes physiques ainsi que pour le développement de nouvelles applications de l'interaction laser – matière dans le régime UV, notre travail de thèse pour ambition d'étudier l'effet d'accumulation des impulsions laser sur les changements d'état, l'ablation, ainsi que sur la formation des nanostructures à la surface de CMC induite par deux lasers ps et ns. Ces analyses sont réalisées en utilisant deux approches de caractérisation : « ex situ » pour les analyses MEB, AFM, TEM et « in situ » pour les signaux de Réflectométrie en temps réel.

Dans ce travail, nous avons effectué une série d'irradiations laser en variant différents paramètres tels que la durée d'impulsion, la dose d'irradiation (la fluence et le nombre de tirs laser), l'épaisseur de la CMC et la nature du substrat (ici verre ou silicium). Le but de ces expériences est, d'une part de déterminer le seuil d'ablation et le coefficient d'incubation des CMC; et d'autre part de mettre en place des procédés de génération de nanostructures précis et contrôlables. De plus, les changements d'état ainsi que la formation des nanostructures pendant l'irradiation laser sont observés à l'aide de la méthode de RRT. Un schéma de méthodologie de notre travail est montré dans la figure 4.

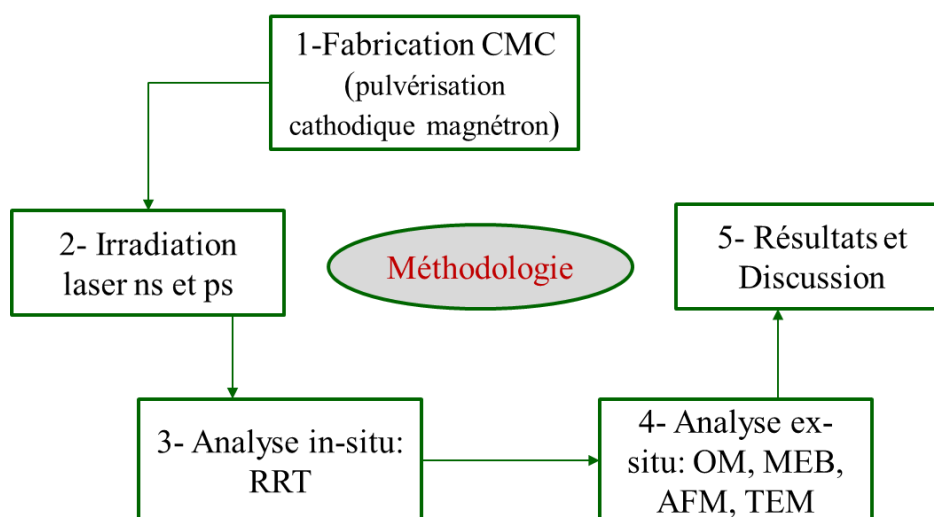


Figure 4 Schéma de méthodologie de travail pour fabriquer les nanostructures précises et contrôlables.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique autour des différents processus de l'interaction laser-matière et des phénomènes qui en résultent. Nous y présentons les différents modèles associés à l'absorption, la relaxation et la distribution de l'énergie ainsi que l'état de l'art sur les LIPSS et les paramètres influant sur leur formation. Enfin, quelques modèles théoriques sur la formation des LIPSS y sont discutés.

Le deuxième chapitre détaille la démarche expérimentale suivie ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude. Cela commence par une description détaillée de la préparation des échantillons et les caractéristiques des lasers utilisés. Ensuite, nous y abordons les différentes techniques de caractérisation des échantillons avant, pendant et après l'irradiation.

Le troisième chapitre explore les résultats obtenus concernant l'effet d'accumulation d'impulsion sur l'ablation de la surface irradiée, et donc sur la formation des LIPSS. Dans ce cadre, les échantillons ont pu être élaborés de façon à tester les multi-impulsions laser, puis à examiner leur influence sur les modifications de la morphologie de surface.

Le quatrième chapitre présente une étude dynamique du changement d'état ainsi que la formation des LIPSS à l'aide d'une méthode de RRT. Cette méthode nous a permis d'observer des phénomènes tels que la fusion, le décollement et la formation des plissements apparus pendant le processus d'interaction laser ns – matière. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude des dynamiques de la réflectivité durant la formation des LIPSS ainsi qu'à la tentative de proposition d'un modèle physique expliquant les mécanismes de formation sur des CMC en régime ps.

Les résultats présents dans ce manuscrit sont organisés en fonction de la fluence et le nombre de tirs laser fournis à la surface de l'échantillon. La figure 5 résume les phénomènes et paramètres que nous avons étudiés au cours de cette thèse avec les deux lasers utilisés.

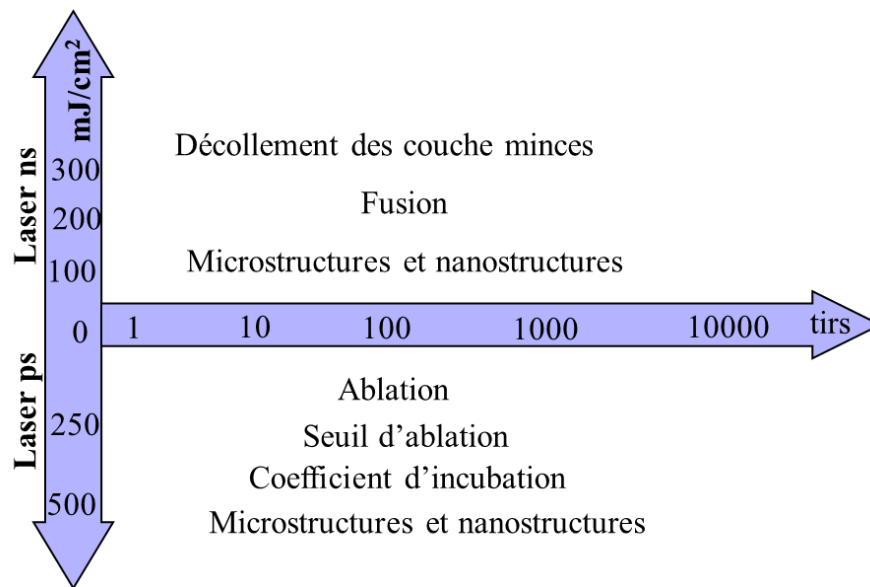


Figure 5 Représentation schématique de l'organisation de la présentation des résultats de ce manuscrit de thèse.

Références

- [1] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 2nd Edition, Springer Berlin (1996).
- [2] M. von Allmen, *Laser – Beam Interaction with Materials* (1987).
- [3] W. Wolfe, *Introduction to Radiometry* (SPIE-The International Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1998).
- [4] J.P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, A. Bruyere, F. Pigeon, R. Stoian, O. Parriaux, *Plasmonic and Hydrodynamic Effects in Ultrafast Laser-Induced Periodic Surface Structures on Metals*, Journal of Laser Micro/NanoEngineering 7, 3 (2012) 362-368.
- [5] W. Zhang, G. Cheng, Q. Feng, L. Cao, *Picosecond laser-induced formation of spikes in a single crystal superalloy*, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 9452–9456.
- [6] G. D. Tsibidis, M. Barberoglou, P. A. Loukakos, E. Stratakis, C. Fotakis, *Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions*, Phys. Rev. B 86 (2012) 115316.
- [7] M. Birnbaum, *Semiconductor surface damage produced by ruby lasers*, J. Appl. Phys, 36 (1965) 3688-3690.
- [8] T. T. D. Huynh, A. Petit, C. Pichard, E. Amin-Chalhoub, N. Semmar, *In-situ and ex-situ ripples formation on copper thin films induced by nano and picosecond pulsed lasers*, AIP Conf. Proc. 1464 (2012) 158.
- [9] B. Tan, K. Venkatakrishnan, *A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon*, J. Micromech. Microeng. 16 (2006) 1080–1085.
- [10] J. Brugger, J.W. Bernschot, S. Kuiper, W. Nijdam, *Resistless patterning of sub-micron structures by evaporation through nanostencils*, Microelectron. Eng. 53(2000) 403–405.
- [11] X.Y. Chen, Y.F. Lu, B.J. Cho, Y.P. Zeng, J.N. Zeng, Y.H. Wu, *Pattern-induced ripple structures at silicon-oxide/silicon interference by excimer laser irradiation*, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1344–1350.
- [12] J. Bonse, A. Rosenfeld, J. Kruger, *On the role of surface Plasmon polaritons in the formation of laser – induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond laser pulses*, J. Appl. Phys. 106 (2009) 104910.
- [13] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, J. Reif, *Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process 79 (2004) 1429.
- [14] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, K. Okamuro, *Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse*, Phys. Rev. B 79 (2009) 033409.

- [15] J. Bonse, J. Kruger, S. Hohm, A. Rosenfeld, *Femtosecond laser-induced periodic surface structures*, J. Laser Appl. 24 (2012) 042006.
- [16] M. Rohloff, S.K. Das, S. Hohm, R. Grunwald, A. Rosenfeld, J. Kruger, J. Bonse, *Formation of laserinduced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences*, J. Appl. Phys. 110 (2011) 014910.
- [17] K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, S. Sakabe, *Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation* Physical Review B **82** (2010) 165417.
- [18] Q. Sun, F. Liang, R. Vallée, and S. L. Chin, *Nanograting formation on the surface of silica glass by scanning focused femtosecond laser pulses*, Opt. Lett. **33**(22) (2008) 2713–2715.
- [19] M. Rohloff, S. K. Das, S. Hohm, R. Grunwald, A. Rosenfeld, J. Kruger, J. Bonse, *Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences*, J. Appl. Phys. 110 (2011) 014910.
- [20] J.M. Liu, *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, Opt. Lett. 7 (1982) 196.
- [21] Y. Lee, M. F. Becker, R. Walser, *Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces*, J. Opt. Soc. Am. B 5 (1988) 648.
- [22] J. Bonse, J. M. Wrobel, J. Kruger, W. Kautek, *Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air*, Appl. Phys. A 72, 89 (2001)
- [23] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, D. Ashkenasi, *Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation*, Appl. Phys. A 69, 373 (1999)
- [24] J. Gudde, J. Hohlfeld, J. G. Muller, E. Matthias, *Damage threshold dependence on electron-phonon coupling in au and ni films*, Appl. Surf. Sci. 40, 127–129 (1998)
- [25] S. E. Kirkwood, A. Popta, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Single and multiple shot near-infrared femtosecond laser pulse ablation thresholds of copper*, Appl. Phys. A 81 (2005) 729.
- [26] J. Jandeleit, G. Urbasch, H.D. Hoffmann, H. Treusch, E.W. Kreutz, *Picosecond laser ablation of thin copper films*, Appl. Phys. A 63 (1996) 117.
- [27] M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, S. Sakabe, *Crystal structures on a copper thin film with a surface of periodic self-organized nanostructures induced by femtosecond laser pulses*, Phys. Rev. B 83, 235413 (2011)

- [28] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O. Connor, T.J. Glynn, *The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air*, Appl. Surf. Sci. 233, (2004) 275.
- [29] D. C. Emmony, R. P. Howson, L. J. Willis, *Laser mirror damage in Germanium at 10,6 μm* , Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 598.
- [30] J. Boneberg, J. Bischof, P. Leiderer, *Nanosecond time-resolved reflectivity determination of the melting of metals upon pulsed laser annealing*, Opt. Commun **174** (2000) 145-149.
- [31] N. Semmar, M. Tebib, J. Tesar, N. N. Puscas, E. Amin-Chanhoub, *Direct observation of phase transitions by time-resolved pyro/reflectometry of KrF laser-irradiated metal oxides and metals*, Applied Surface Science **255** (2009) 5549-5552.
- [32] R.L. Harzic, H. Schuck, D. Sauer, T. Anhut, I. Riemann, K. Konig, *Sub-100 nm nanostructuring of silicon by ultrashort laser pulses*, Opt. Express 13, 6651 (2005)
- [33] Chil-Chyuan Kuo, Yi-Ruei Chen, *A new method to characterizing surface roughness of TiO₂ thin films*, Optics and Laser in Engineering **49** (2011) 410-414.
- [34] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, *Laser-induced periodic surface structure. I. Theory*, Phys. Rev. B 27 (1983) 1141–1154.
- [35] A. Borowiec, H. K. Haugen, *Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses*, Appl.Phys.Lett. 82, (2003) 4462-4464.
- [36] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, *Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: Interference between surface plasmons and incident laser*, ACS Nano3, (2009) 4062–4070.
- [37] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, *Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics*, Applied Surface Science, 197-198 (2002) 891–895.
- [38] I. Ursu, I. N. Mihailescu, L. C. Nistor, V. S. Teodorescu, A. M. Prokhorov, V. I. Konov, and V. N. Tokarev, *Periodic structures on the surface of fused silica under multipulse 10.6- μm laser irradiation*, Applied Optics, Vol. 24, 22 (1985) 3736-3739.
- [39] V. I. Emel'yanov, A. A. Soumbatov, *Periodic Phase Structure Formation in Pulse Induced Crystallization of Films*, Phys.Stat.Sol.a, vol.158 (1996) 493-497.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique, une revue d'études expérimentales et théoriques permettant de mieux cerner les différents processus liés à la formation des LIPSS. Nous en dégagerons les processus physiques de l'interaction laser – matière, et plus particulièrement la distinction de l'interaction de trois lasers (femtoseconde, picoseconde et nanoseconde) avec le matériau. Même si dans cette étude notre investigation est réalisée par laser picoseconde principalement, la revue des résultats en régime nano et femtoseconde nous paraît indispensable pour compléter le panel des scénarios intervenant dans la formation des LIPSS.

Nous commencerons ce chapitre par une description du processus de l'interaction laser matière et des différents phénomènes physiques qui en résultent. Notamment nous justifierons à l'aide des équations et des hypothèses de travail le passage d'un modèle à deux températures vers un modèle plus macroscopique à une température pour décrire l'évolution de la température de surface selon les différents processus de l'interaction. Ensuite, nous aborderons plus particulièrement les modifications de surface induites par l'irradiation laser. Pour finir, nous parlerons de la typologie des LIPSS, ainsi que des différents modèles associés aux mécanismes de formation qui se présentent essentiellement sous deux catégories principales.

1.2 Interaction laser - matière en régime pulsé

L'interaction laser – matériaux est un phénomène complexe. Son étude nécessite la prise en compte des trois étapes fondamentales suivantes [1] :

- + l'absorption de l'énergie du laser par le système électronique (interaction photon-électron);
- + la redistribution de l'énergie d'absorption par diffusion thermique due au couplage électron - phonon.
- + l'ablation du matériau par éjection de la matière en fusion ou par évaporation (régime thermique à partir de quelques ps) ou par répulsion coulombienne, fragmentation ... (régime ultra-court typiquement fs).

Ces mécanismes fondamentaux d'interaction sont connus et ont fait l'objet d'un nombre important de travaux à la fois théoriques et expérimentaux de la part de plusieurs auteurs comme

par exemple les travaux cités dans [1-3]. Cette liste n'est pas exhaustive, mais un rappel chronologique des principaux travaux réalisés dans ce domaine. Nous nous proposons d'en rappeler l'essentiel en lien direct avec nos investigations expérimentales.

1.2.1 Mécanismes d'absorption de l'énergie laser dans un matériau

Lors de l'irradiation laser à la surface de la matière, l'interaction laser - matière va provoquer la réflexion, l'absorption et la transmission de la lumière incidente comme le montre sur la figure 1.1. En effet, une partie du rayonnement électromagnétique est transmise dans le matériau tandis que l'autre est réfléchi. L'amplitude de l'onde transmise dépend du coefficient de transmission de la surface et diminue en suivant une loi exponentielle à mesure que l'onde pénètre dans le matériau. Cette atténuation exponentielle traduit l'absorption linéaire de l'onde par le matériau qui peut être décrit sous la loi de Beer-Lambert :

$$I(z,t) = I_0(t)(1-R)e^{(-\alpha.z)} \quad (1.1)$$

où $I(z,t)$ est la densité de puissance de l'onde laser à la profondeur z , $I_0(t)$ est l'intensité de l'onde incidente, R est la réflectivité de la surface ; et α représente le coefficient d'absorption du matériau.

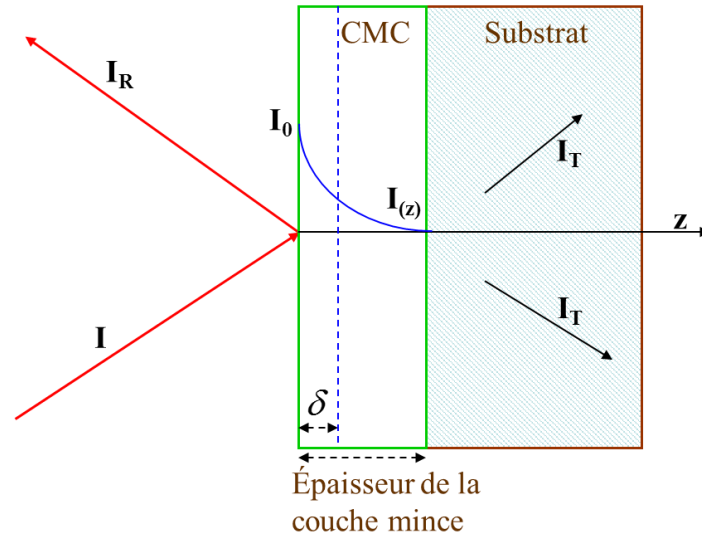


Figure 1.1 Schéma de principe de l'absorption, réflexion, transmission et de la diffusion d'une irradiation laser, à la surface d'un matériau (cas d'une couche mince).

En outre, ce coefficient α est aussi une fonction de la longueur d'onde du faisceau laser et de la densité d'état électronique du matériau. La longueur, sur laquelle l'atténuation du rayonnement laser dans le matériau est importante, est souvent désignée comme **la profondeur**

de pénétration optique. Cette longueur δ est donnée par l'inverse du coefficient d'absorption [4] :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (1.2)$$

Comme dit précédemment, la radiation laser est essentiellement une onde électromagnétique, l'énergie transmise à la surface du matériau est due à l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons libres ou liés du matériau. Donc, l'excitation laser – matière est extrêmement dépendante de la structure de bande électronique du matériau (métal, semi-conducteur et isolant). Ces types de matériaux sont schématiquement différenciés par la distribution de leurs électrons. Pour les semi-conducteurs et les diélectriques transparents, on distingue une bande de valence où les électrons sont fortement liés aux noyaux et une bande de conduction séparées par une bande d'énergie interdite E_g (énergie de Gap) où les électrons sont absents (figure 1.2).

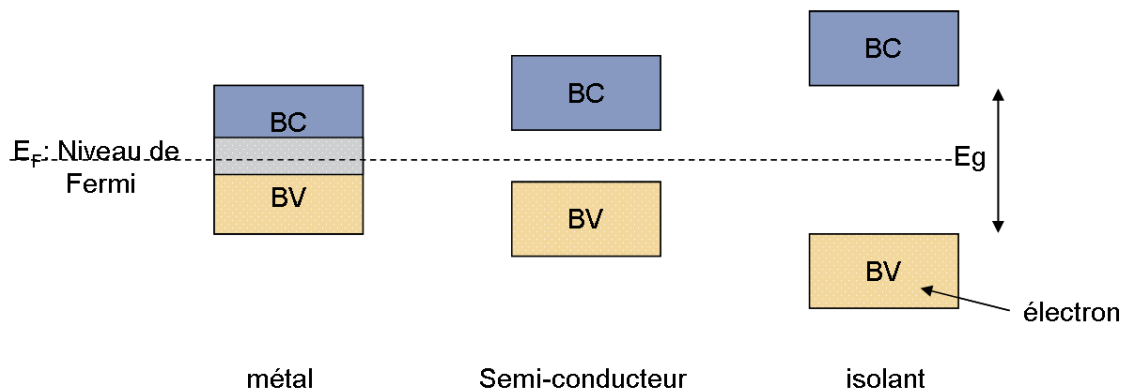


Figure 1.2 Schéma de bande de répartition des électrons en fonction du type de matériau (BV : Bande de Valence, BC : Bande de Conduction).

Dans le cas du cuivre (structure métallique), les niveaux d'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence se chevauchent. Ainsi certains électrons sont libres d'évoluer dans la structure cristalline du métal [5]. Les électrons libres peuvent échanger de l'énergie avec le champ électromagnétique externe. Ce transfert d'énergie se fait essentiellement par le processus de Bremsstrahlung inverse. Lorsque les électrons libres sont soumis à la fois à l'influence du champ électromagnétique externe et aux collisions avec d'autres électrons, un transfert d'énergie a lieu du champ vers l'électron. Ainsi pour les métaux soumis à un rayonnement du spectre visible et proche infrarouge, le coefficient d'absorption linéaire de $(5-10) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ résulte d'une profondeur de pénétration optique qui est de l'ordre

de 10 ~ 20 nm [6]. Le tableau 1.1 présente les profondeurs de pénétration optique sur Cu, Si et SiO₂ aux longueurs d'ondes qui sont utilisées dans notre travail.

Matériau	Profondeur de pénétration optique (nm)			
	$\lambda = 266 \text{ nm}$	$\lambda = 325 \text{ nm}$	$\lambda = 442 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
Cu	12	14	15	15
Si	5	8	216	2649
verre	Transmission 90%			

Tableau 1.1 Profondeur de pénétration optique pour Cu, Si et SiO₂ aux longueurs d'ondes de 266 nm, 325 nm, 442 nm et 632 nm [17].

1.2.2 Modèle à deux températures

L'échange d'énergie entre les électrons et le réseau dans un matériau métallique peut être exprimé par le modèle à deux températures (TTM), élaboré par Anisimov [7]. Ce modèle décrit la différence et la variation de la température entre les deux systèmes, respectivement les électrons et le réseau. Dans le matériau irradié, les équations différentielles non linéaires des deux systèmes sont :

$$\begin{aligned}
 C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} - g(T_e - T_l) + S(z, t), \\
 C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} &= g(T_e - T_l). \\
 S(z, t) &= \alpha(1 - R)I(t)\exp(-\alpha z)
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

avec :

C_e et C_l : les capacités thermiques des électrons et du réseau.

k_e : la conductivité thermique des électrons.

g : le paramètre caractérisant le couplage électron – réseau.

$S(z, t)$: le terme de chauffage de la source laser.

$I(t)$: l'intensité laser.

α : l'absorptivité de la surface.

Dans ces équations, on peut constater que la conductivité thermique du réseau a été négligée. La capacité thermique des électrons est très inférieure à la capacité thermique du

réseau, donc la diffusion thermique électronique est beaucoup plus rapide. De plus, ces équations sont à trois échelles de temps caractéristiques τ_e , τ_l et τ_L .

- + $\tau_e = C_e / g$ est le temps caractéristique de refroidissement électronique. La valeur de τ_e dépend de la température électronique et est typiquement de l'ordre de 1 ps [8].
- + $\tau_l = C_l / g$ est le temps caractéristique de chauffage du réseau ($\tau_e \ll \tau_l$). La valeur de τ_l est entre 4 et 70 ps dans le calcul à partir de la valeur expérimentale de g pour les métaux étudiés [9].
- + τ_L est la durée d'impulsion laser.

Ces paramètres définissent trois régimes différents d'interaction laser –matière. Ce sont les régimes femtoseconde, picoseconde et nanoseconde [10].

1.2.2.1 Dans le régime femtoseconde

La durée d'impulsion laser est plus courte que le temps caractéristique de refroidissement d'électronique ($\tau_L \ll \tau_e$). La figure 1.3 représente une illustration de l'évolution temporelle de la température des électrons et du réseau dans une cible de cuivre, après l'irradiation laser d'une durée d'impulsion de 120 fs et d'une intensité de 5.10^{12} W/cm^2 . Par la suite, la capacité thermique des électrons est très inférieure à la capacité thermique du réseau $C_e \ll C_l$, et la température des électrons augmente très rapidement en quelques femtosecondes, pour atteindre une température de crête élevée. Dépendant de la force de la constante de couplage électron phonon g , après quelques dizaines de picosecondes, le système électronique et le réseau atteignent l'équilibre dynamique.

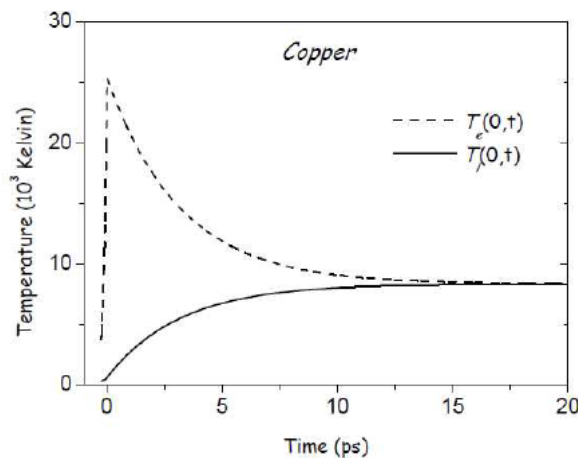


Figure 1.3 Evolution des températures électronique T_e et réseau T_l en fonction du temps sur la surface de cuivre massif, après irradiation laser femtoseconde avec une durée d'impulsion de 120 fs centrée à 800 nm obtenue par le modèle à deux températures [11].

Il est à noter que les échelles de temps lors d'une ablation en régime femtoseconde sont très courtes. Ainsi, le processus d'ablation peut être considéré comme une transition directe solide - vapeur (ou solide - plasma). Dans ce cas, le réseau est chauffé sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde, ce qui se traduit par la création d'une phase vapeur et le plasma suivi par une expansion rapide dans le vide.

1.2.2.2 Dans le régime picoseconde

La durée d'impulsion laser τ_L dans ce travail est comprise entre le temps de refroidissement électronique et le temps de chauffage du réseau ($\tau_e \ll \tau_L \ll \tau_l$). Dans ce régime, la température électronique devient quasi-stationnaire : sa dérivée par rapport au temps peut être négligée. Les équations (1.3) peuvent être réarrangées comme les équations montrées dans l'annexe A1. Et puis, la température d'électronique et la température de réseau à la fin de l'impulsion laser sont données :

$$T_e \approx \frac{I_a \alpha}{g} \exp(-\alpha z), \quad (1.4)$$

$$T_l \approx \frac{F_a \alpha}{C_l} \exp(-\alpha z) \quad (1.5)$$

$F_a = (1 - R)I_0 \tau_L$ est la fluence laser absorbée ; $I_a = (1 - R)I_0$ avec I_0 est constant.

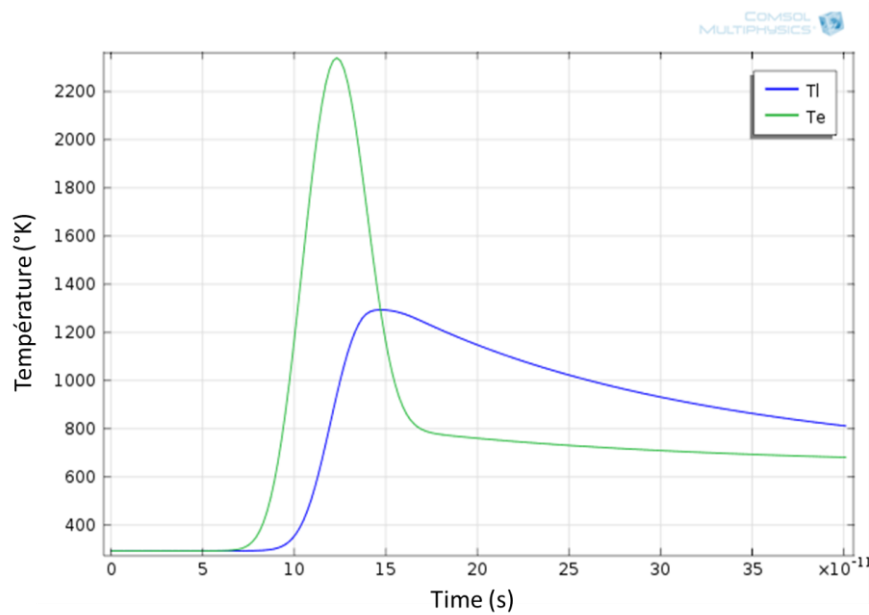


Figure 1.4 Evolution des températures électronique T_e et réseau T_l en fonction du temps sur la surface d'une CMC (500 nm), pour une durée d'impulsion de 40 ps à 266 nm et $F = 60 \text{ mJ/cm}^2$ obtenue par le modèle à deux températures. Simulation sous Comsol Multiphysics

Ces distributions des températures du réseau T_l et des électrons T_e sont obtenues dans notre travail sur une couche mince de cuivre de 500 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de Si, pour une impulsion de 40 ps centrée à 266 nm et pour une fluence $F = 60\text{mJ/cm}^2$ (la figure 1.4).

Notons que dans le régime picoseconde, le processus d'ablation laser est généralement accompagné par la conduction chauffage des électrons et la formation d'une zone fondue à l'intérieur du matériau. Donc, les nanostructures obtenues dans notre travail (voir le chapitre 3) sont formées sur la zone fondue et accompagnées par les ondes capillaires.

1.2.2.3 Dans le régime nanoseconde

La durée d'impulsion laser dans ce régime est plus longue que le temps caractéristique de relaxation du réseau ($\tau_L \gg \tau_l$). Ainsi, les électrons et le réseau restent dans l'état d'équilibre thermique $T_e = T_l = T$ et les équations (1.3) peuvent se réduire à un modèle à une température:

$$C_l \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_0 \frac{\partial T}{\partial z} \right) + I_a \alpha \exp(-\alpha z) \quad (1.6)$$

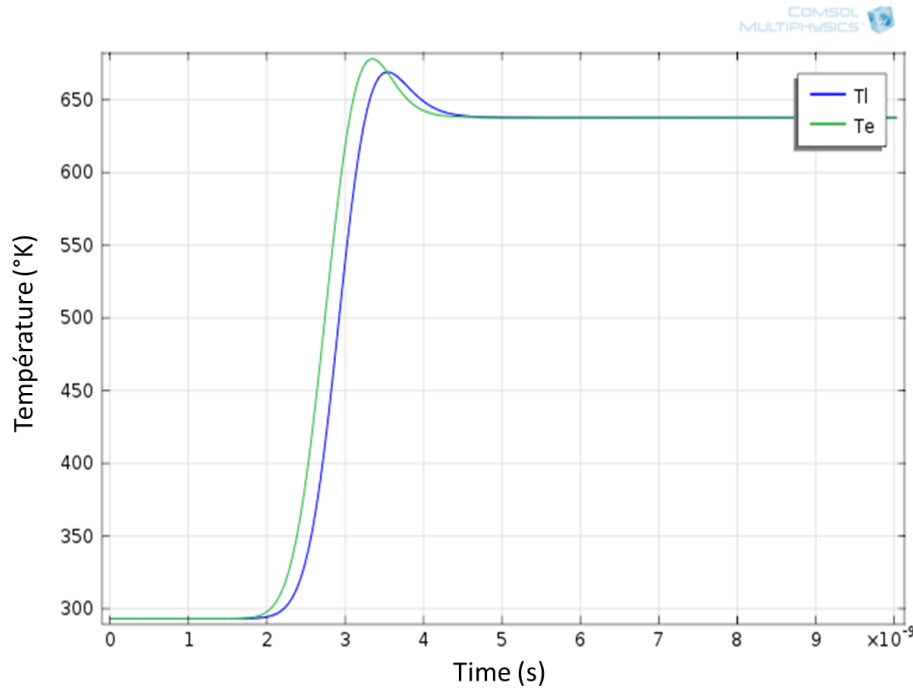


Figure 1.5 Evolution des températures électronique T_e et réseau T_l en fonction du temps sur la surface de cuivre, après irradiation laser nanoseconde avec une durée d'impulsion de 1 ns centrée à 266 nm et $F = 60\text{mJ/cm}^2$ obtenue par le modèle à deux températures.

La figure 1.5 représente l'évolution temporelle de la température des électrons et du réseau obtenues par simulation TTM (dans notre travail) d'une cible de cuivre, après l'irradiation laser ns d'une durée d'impulsion de 1 ns, à 266 nm et $F = 60 \text{ mJ/cm}^2$. Comme présenté, les deux températures sont quasiment confondues à ces échelles de temps ce qui conforte l'hypothèse d'utiliser un modèle à une température. Des résultats de simulations par ce dernier modèle seront présentés dans le chapitre 4 pour interpréter les données sur la formation des LIPSS.

La profondeur de pénétration de l'onde thermique

L'énergie absorbée va créer une source de chaleur par interaction photon/réseau qui par la suite conduit à la formation d'un gradient thermique sur une profondeur dite « thermique », celle-ci dépend essentiellement de la durée d'impulsion mais aussi de certains paramètres physiques du matériau, notamment la conductivité thermique, la masse volumique et la chaleur spécifique. La profondeur de pénétration de l'onde thermique est donnée par l'équation suivante :

$$\delta_{th} \approx \sqrt{\chi \tau_L} \quad (1.7)$$

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho C_p} \text{ diffusivité thermique (m}^2\text{/s).}$$

$$\kappa \quad \text{conductivité thermique (W/m.K)}$$

$$\rho \quad \text{masse volumique (kg/m}^3\text{)}$$

$$C_p \quad \text{chaleur spécifique (J/kg.K).}$$

Par exemple, pour le cuivre, la diffusivité thermique vaut $1,17 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Ainsi, si on considère une impulsion laser de 10 ns, la profondeur de pénétration de l'onde thermique est d'environ $1 \text{ }\mu\text{m}$. Le tableau 1.2 montre les valeurs de profondeur de pénétration de l'onde thermique des matériaux à deux durées d'irradiation dans notre travail.

Matériau	Diffusivité thermique (cm ² /s) [12]	$\delta_{th}(nm)$	
		$\tau_L = 40ps$	$\tau_L = 10ns$
Cu	1,17	68	1080
Si	0,87	59	930
verre	0,0087	6	93
CMC	0,12 – 0,58	22 - 48	346 - 761

Tableau 1.2 *Profondeur de pénétration de l'onde thermique des CMC à deux durées d'irradiation.*

1.2.3 La distribution spatiale de l'énergie

Après le processus de thermalisation, la distribution spatiale de l'énergie peut être caractérisée par un profil de température. La conduction de la chaleur dans la matière est établie par le gradient de température. Ce processus est extrêmement dépendant des paramètres de l'impulsion laser et des propriétés thermo – physiques de la matière. Lorsque l'intensité de l'impulsion laser est plus élevée que le seuil d'ablation, la surface du matériau va successivement fondre, puis s'évaporer. Ceci peut conduire à générer un plasma en raison de la forte densité des électrons, par ionisation de la vapeur. Ces effets thermiques de l'interaction laser - matière sont présentés schématiquement sur la figure 1.6.

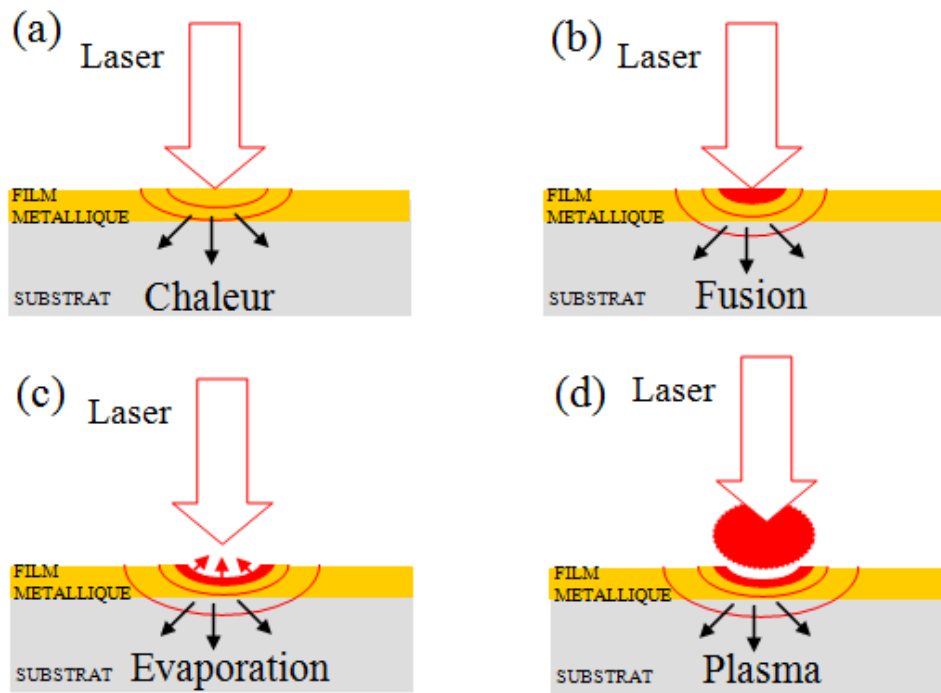


Figure 1.6 Interaction laser – matière induit des effets thermiques différents : (a) diffusion de la chaleur, (b) la fusion, (c) l'évaporation et (d) la formation d'un plasma.

1.2.3.1 Fusion par laser

Si la quantité d'énergie apportée par le laser est suffisante, l'élévation de température peut conduire à la fusion du matériau. Les caractéristiques du bain fondu comme la durée de fusion, la surface fondue et les gradients de température sont fonction de la fluence, de la durée d'impulsion et de la fréquence de répétition des tirs [13, 14]. Dans le cas de CMC, il est également possible de mettre en évidence la durée de fusion en fonction du nombre de tirs, comme dans les expériences présentées par la suite au chapitre 4.

La fusion induit des modifications au niveau de la structure, de la tenue mécanique, des propriétés électriques ainsi que de la composition chimique de la surface traitée. Par exemple, un plissement de l'ordre de la dizaine de micromètres apparu après l'irradiation laser ns (sera présenté dans le chapitre 3).

Le phénomène de fusion par laser peut être décrit en trois étapes (figure 1.7) :

+ à $t = 0$, l'onde électromagnétique incidente arrive sur la surface du matériau et la température de la surface augmente au fur et à mesure du temps d'irradiation pour atteindre la température de fusion à $t = t_m$. La profondeur de la zone fondue augmente alors pour atteindre la profondeur h_0 au terme de la durée d'impulsion ($t = \tau$).

+ Dans un deuxième temps (régime II), grâce à l'enthalpie emmagasinée dans la matière, la profondeur de la zone fondue continue à croître après l'impulsion laser. La valeur maximale de la profondeur de la zone fondue (h_1) est alors atteinte au temps $t = t_{\max}$.

+ Au-delà de ce temps $t_{\max}$ (régime III), le refroidissement de la matière a lieu. Puis la température de surface chute rapidement et la resolidification se produit. La profondeur de fusion diminue et atteint zéro à $t = t_s$, la resolidification est alors complète [15].

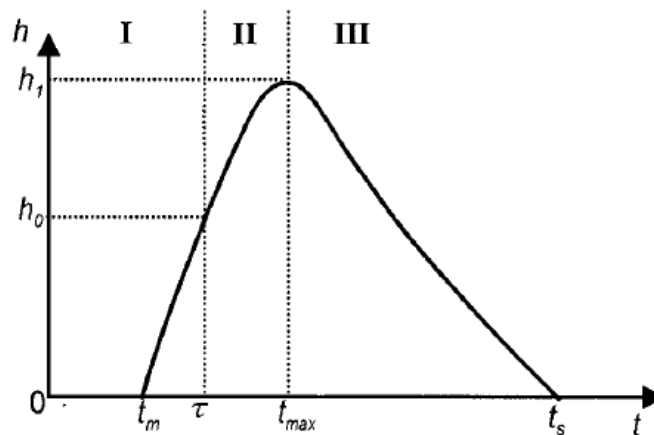


Figure 1.7 Schéma de la profondeur de fusion en fonction du temps.

1.2.3.2 La croissance de la vaporisation et la pression de recul

Lorsque la température de surface atteint le point d'ébullition, la profondeur de fusion atteint la valeur maximum. Si une densité de puissance laser est encore augmentable, la profondeur de fusion reste inchangée mais l'enlèvement de matière par évaporation de surface sera plus important.

La vaporisation de la matière à la surface du matériau est initiée lorsque la densité de puissance laser est suffisamment élevée ($I_0 > 10^5 - 10^8 \text{ W/cm}^2$). La vapeur métallique éjectée sous forme de plume se compose de grappes de molécules, d'atomes, ions et d'électrons.

Lorsque l'irradiation laser se poursuit, elle provoque un déplacement de l'interface liquide - vapeur à l'intérieur du matériau et s'accompagne d'un enlèvement de vapeur au dessus de l'interface liquide - vapeur. Au cours de la vaporisation du métal, la détente de la vapeur en surface conduit à l'apparition d'une pression de recul. L'analyse détaillée du problème de l'évaporation et la pression de recul a été réalisée par Anisimov [16].

Dans les conditions d'usinage typiques des matériaux, tels que lors du perçage ou de la découpe, la pression de recul est en compétition avec la pression de la tension de surface de la matière liquide. La pression de recul induite par l'évaporation, joue un rôle important dans l'enlèvement de matière à l'état fondu au cours de la transformation des matériaux. Le processus

d'expulsion de fusion et d'évaporation de surface pour enlèvement de matière est représenté schématiquement dans la figure 1.8.

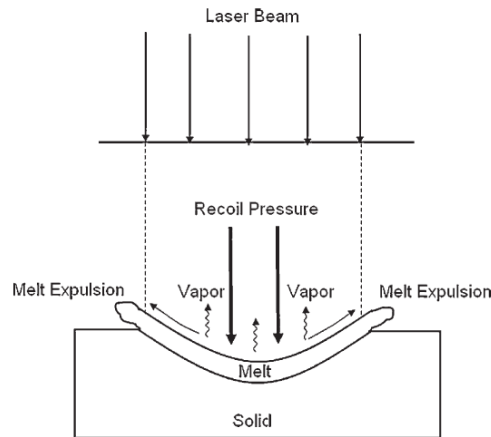


Figure 1.8 Schéma de processus de l'expansion de vapeur et de la pression de recul lors de l'interaction laser – matière [6].

1.2.3.3. La convection Marangoni dans le liquide métallique

La convection de Marangoni, également appelée la convection de thermo-capillaire, est définie comme le flux attribué à des gradients de tension de surface. En effet, la tension de surface γ est une propriété thermodynamique d'un liquide qui dépend de la température et les propriétés physiques et chimiques de la surface [18]. Si la différence de température est faible, la dépendance en température de la tension de surface peut être linéarisée de telle façon que $d\gamma/dT$ sont une constante. Il y a généralement une valeur négative pour les métaux liquides [19]. Lorsque la température varie sensiblement le long de la surface libre, le gradient de la tension de surface provoque une force de cisaillement [20] :

$$\tau_M = \frac{d\gamma}{dx} = \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (1.8)$$

Cette force amène le fluide à se déplacer de la zone chaude à la zone froide comme illustré sur la figure 1.9 [21].

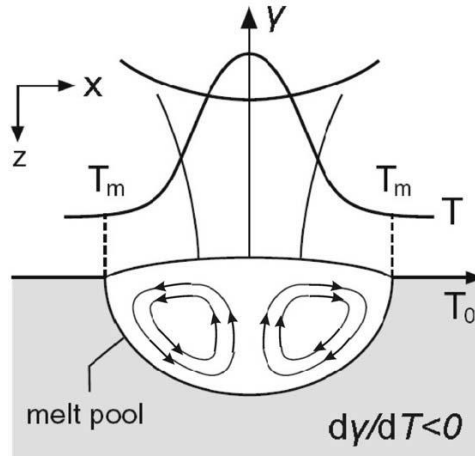


Figure 1.9 Schéma de la convection de mare fondue pendant la fusion laser [22]

La vitesse du métal liquide peut être calculée en utilisant l'équation suivante [23] :

$$u = \frac{1}{\eta} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dx} h \quad (1.9)$$

Où η est la viscosité dynamique du fluide, $d\gamma/dT$ est le coefficient de température de la tension de surface et h est l'épaisseur du métal liquide.

1.2.3.4 L'ablation par faisceau laser

Le processus d'ablation se produit à partir d'une valeur seuil fluence qui dépend des mécanismes d'absorption, des propriétés du matériau, la présence de défauts, et des paramètres du laser. Pour les matériaux métalliques, le seuil fluence est compris entre 1 et 10 J/cm² [1]. Un exemple pour le cas des CMC, ce seuil fluence est compris entre 50 et 300 mJ/cm² [24]. Néanmoins, par suite d'effet d'accumulation pulsé, le seuil fluence diminue par rapport au nombre de tirs laser [25].

Par ailleurs, la dynamique du processus d'ablation peut être considérablement dépendante de la longueur d'impulsion laser. En général, lorsque la longueur d'impulsion est très courte (fs), l'ablation est décrite par une transition directe de solide – vapeur/plasma [26]. Dans ce cas, le volume de matière, directement excité par le laser, a moins de temps pour transférer l'énergie à la matière environnante avant d'être éjecté. Le volume d'ablation est donc défini par le profil spatial du laser et de la profondeur de pénétration optique (tous les effets thermiques peuvent être négligés) [27]. Tandis que, l'ablation par l'impulsion laser (ps et ns) sur matériau métallique peut être décrite par le processus de thermodynamique tel que la vaporisation ($t > 1$ ns), l'ébullition normale ($t > 100$ ns) et l'ébullition explosive ($t \approx 1 \div 100$ ns) (phase explosive) [28].

1.3 Formation des LIPSS

1.3.1 Phénoménologie

Comme la présentation dans l'introduction, un des morphologies ablatées qui a attiré une attention particulière, c'est l'apparition des LIPSS. Ces structures peuvent se présenter sous différentes morphologies : perles et cônes à arrondies ou pointues (en anglais 'Spike') bien que la structure d'origine reste la forme des stries. En générale, les LIPSS sont répartis en deux types différents : HSFL et LSFL. La figure 1.10 présente ces deux types de LIPSS caractéristiques.

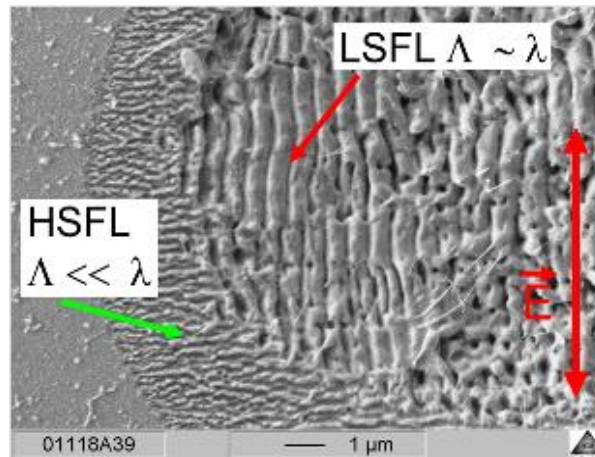


Figure 1.10 Deux types de LIPSS sur $c\text{-SiO}_2$ avec l'irradiation laser femtoseconde à la fluence laser de 7.1 mJ/cm^2 avec 10 tirs [29].

Les LSFL ont une période spatiale proche de la longueur d'onde de l'irradiation laser. Les résultats montrent globalement que l'orientation de LSFL est perpendiculaire à la polarisation du faisceau laser [30-34]. Cependant, dans un matériau diélectrique, l'orientation des LSFL obtenues est soit perpendiculaire [35, 36] soit parallèle [37,38] à la polarisation du faisceau laser.

Les HSFL ont une période spatiale plus petite que la longueur d'onde du laser. Leur orientation est généralement perpendiculaire [36] et quelquefois parallèle [35, 39] à la polarisation du laser.

Matériau	Laser fs		Laser ps		Laser ns
	LSFL (nm)	HSFL (nm)	LSFL (nm)	HSFL (nm)	Ripple
CMC	670	362 [45]	266	60-130[24]	260nm[46]
Cu	500-700	270 [41]	750 [47]		
Au Au/verre	580	- [33]			3,5-6,5µm [53]
Al	500-530	20-220[48,49]			
Cr/verre					4µm [54]
Pt	550-620	- [33]			
	600-700	- [50]			
Steel(316L) Steel 1045	660	- [51]	400 [52]		
Superalloy CMSX-4	730	360 [44]	800[44]		
Ti	500-700	200-400 [50]			
	510-670	70-90 [42, 59]			
TiN	590	170 [30]			
	400-640	120-240 [60]			
W	400-600	- [61]			
InAs	700	- [31]			
Si	560-770	[34,62,63]	11µm[43]		
	600-700	200 [40]			
InP	590-750	330-360 [32]			138-160nm[55]
GaP	520-680	150-175 [64]			
ZnSe	-	160-180 [39]			
4H-SiC	500	250 [65]			
c-ZnO	630-730	200-280 [36]			
TiO ₂ (rutile)	-	170 [66]			
C Diamond	750	210 [35]			
SiO ₂	500-800	400[38,42]			3µm [56]
	-	170-350 [67]			
	-	160-220 [63]			
BaF ₂	600-900	230 [37]			
Al ₂ O ₃	740	- [68]			
	730	260 [31]			
MgF ₂	-	210-260 [63]			
LiF	-	175-255 [63]			
Polymère			380 [57]		220-320nm[58]

Tableau 1.3 Revue de la littérature des LIPSS sur les métaux, les semi-conducteurs, les diélectriques, les polymères et les CMC induites par trois lasers fs, ps et ns.

Ces types de LIPSS ont principalement été identifiées dans le régime de laser femtoseconde sur les semi-conducteurs [34, 40, 91], les métaux massifs [41, 42] et les diélectriques [42]. Pour le régime picoseconde, les structures LIPSS sont observées sur les semi-conducteurs [43] et les métaux massifs [44]. Dans le cas particulier des CMC, la formation de LIPSS a souvent été étudiée en régime fs à une longueur d'onde allant de l'infrarouge moyen à l'extrémité bleue du spectre visible [45]. Le tableau 1.3 montre une revue de la littérature sur la génération structure LIPSS sur divers matériaux induite par les lasers fs, ps et ns.

1.3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la formation des LIPSS

Les propriétés caractéristiques des LIPSS ont été examinées en fonction des différents paramètres laser tels que la polarisation laser, la longueur d'onde, la durée d'impulsion, la fluence laser et le nombre de tirs ainsi que les propriétés du matériau (l'épaisseur des couches minces et la nature du substrat) et des caractéristiques du milieu extérieur (milieu de l'air et de l'eau (H_2O), de l'éthanol (C_2H_5OH) ou le chloroforme ($CHCl_3$)). De nombreuses études ont permis de déterminer ces différents paramètres permettant l'apparition des structures périodiques sous l'irradiation laser.

1.3.2.1 Influence de la durée d'impulsion

La durée d'impulsion laser a un effet notable dans la formation des LIPSS, que de nombreuses études les ont exploré dans l'irradiation laser femto à nano comme indiqué sur le tableau 1.3. La figure 1.11 montre différentes microstructures sur un superalliage CMSX-4 sous une irradiation laser de 800 nm, à 112 tirs pour une durée d'impulsion allant de 120 fs, 200 ps et 20 ns [44].

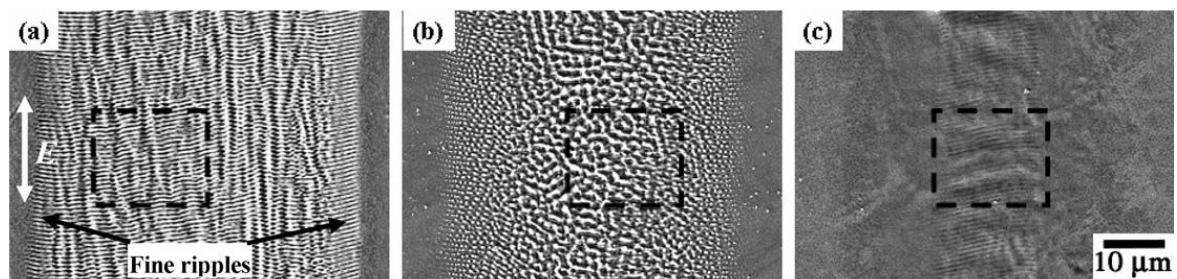


Figure 1.11 Formation de LIPSS sur un superalliage sous l'irradiation du laser à 800 nm, 112 tirs avec l'augmentation de la durée de l'impulsion (a) 120 fs, (b) 200 ps, (c) 20 ns.

Après irradiation laser femtoseconde, Les LIPSS observées ont une période proche de la longueur d'onde et une orientation perpendiculaire à la polarisation du faisceau laser (Figure 1.11(a)). Lorsque la durée l'impulsion est de 200 ps, des structures en forme de cône sont créées

comme montré dans la figure 1.11(b). Pour une durée d'impulsion de 20 ns, la surface irradiée laisse apparaître des plissements avec une période proche de la longueur d'onde et une orientation perpendiculaire à la polarisation du faisceau laser (Figure 1.11(c)).

1.3.2.2 Influence de la fluence et du nombre de tir laser

Après avoir étudié les deux paramètres que sont la longueur d'onde et la polarisation laser, les paramètres de la fluence et du nombre de tir laser sont explorés dans de nombreux travaux de recherche sur les matériaux de types différents (semi-conducteurs, métaux, diélectriques, et couches minces métalliques). Les résultats obtenus ont également montré que les LIPSS sont généralement produites dans un régime de multi-impulsions laser à faible fluence autour du seuil d'ablation.

De plus, dépendant de la fluence et du nombre de tir laser, l'énergie laser déposée sur la surface de matériau est différente, ainsi, les LIPSS observées avec ses formes différents. La figure 1.12 montre les LIPSS d'un superalliage CMSX-4 en fonction de la fluence laser et du nombre de tir laser après une irradiation laser femtoseconde à 800 nm [69]. Dans le cadre de cette expérience, on peut constater les caractéristiques suivantes :

1. Quatre zones ont été observées : non - LIPSS, LSFL, HSFL et ablation.
2. Pas de transition directe a eu lieu du non - LIPSS au HSFL.
3. La formation de HSFL a été limitée à une région petite.
4. Dans la zone d'ablation, la surface a commencé à être sévèrement ablatée en raison du grand nombre d'impulsions et de la haute fluence du laser, par suite, LSFL et HSFL disparaissent définitivement.

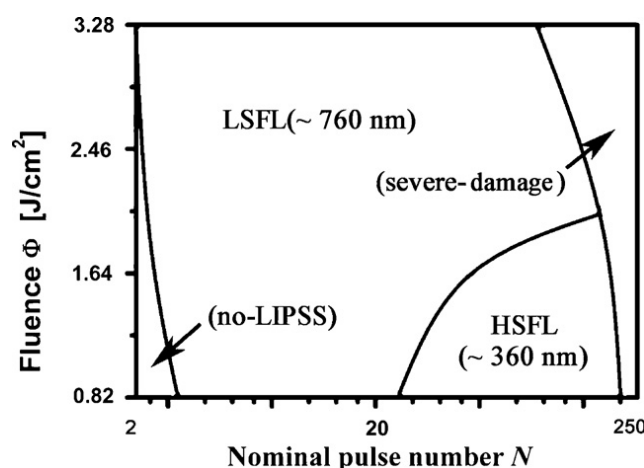


Figure 1.12 Formation de LIPSS en fonction de la fluence laser et du nombre de tirs laser après l'irradiation laser femtoseconde à 800nm.

1.3.3 Les différents modèles concernant la formation des LIPSS

1.3.3.1 Vue générale

La formation des structures périodiques résultant d'une interaction laser – matière a été observée pour la première fois en 1965 par Birnbaum [70], suite à un effet de diffraction produit au foyer d'une lentille. Pendant les années 1970, plusieurs autres interprétations ont été proposées tel que l'oscillation de plasma [71], ou l'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffusée [72]. En 1983, Sipe et al. [73] ont établi une première théorie qui prend en compte les effets des interactions des ondes électromagnétiques avec la rugosité des surfaces pour expliquer la formation des LIPSS. Cette théorie est bien assortie avec les résultats expérimentaux de Young [74] et Emmony [75].

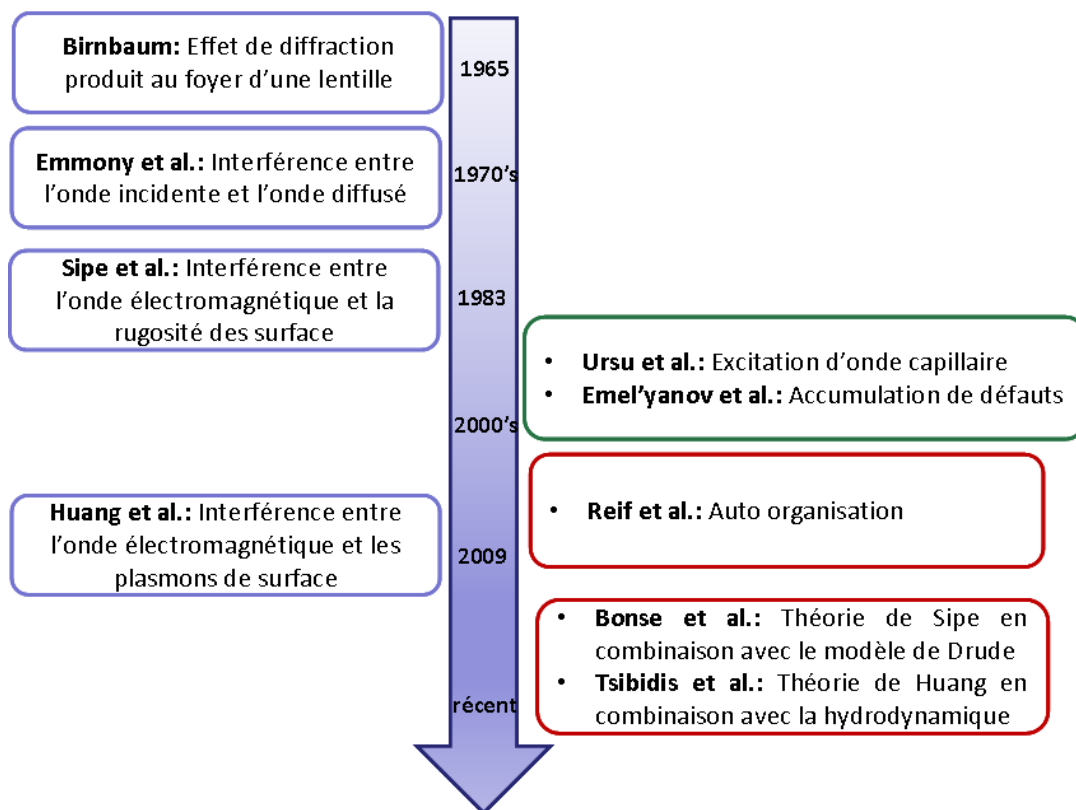


Figure 1.13 Historique des différents modèles concernant la formation des LIPSS depuis 1965 par Birnbaum.

Récemment, la polarisation de Plasmon de Surface (SPP) a été proposée par Huang et al. [76-77] pour une explication de la formation de LIPSS au stade précoce sur les semi-conducteurs et les diélectriques dans le régime femtoseconde. Il faut noter que la théorie du facteur d'efficacité de Sipe a été créée pour expliquer la formation de LSFL, pas la formation de HSFL depuis ces structures qui n'étaient pas encore observées dans les années 1980. La

formation de HSFL a été expliquée par plusieurs théories: auto organisation [78, 79], génération de la harmonique seconde [80, 81]. De plus, Wu et al. [82] ont utilisé la théorie du facteur d'efficacité de Sipe, avec un indice de réfraction modifié, pour expliquer la formation de LSFL et HSFL sur les couches minces de diamant. L'historique des différents modèles concernant la formation des LIPSS a été retracée dans la figure 1.13.

1.3.3.2 Modèle classique

Le processus de la formation des LIPSS peut être décrit par les effets de l'interaction des ondes électromagnétiques avec la rugosité des surfaces, qui ont été proposée pour la théorie du premier principe de Sipe [70]. Il a donné un modèle basé sur la décomposition en série de Fourier du profil de la surface et la résolution des équations de Maxwell. Il propose que la surface du solide soit une couche mince rugueuse, de dimensions très inférieures à la longueur d'onde du laser (figure 1.14).

Cette théorie prédit que les vecteurs d'onde de LIPSS (k) sur la surface du matériau soient en fonction des paramètres laser (la direction de la polarisation, l'angle d'incidence (θ) et le vecteur d'onde du rayonnement incident ($|k_L| = 2\pi/\lambda$)) et des propriétés de matériau. Ces vecteurs d'onde de LIPSS (k) ont été décrits sous la forme suivante :

$$|k| = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (1.10)$$

$$\text{Avec } \Lambda = \frac{\lambda}{n_0(1 \pm \sin \theta)} \quad (1.11)$$

où Λ est la période des LIPSS, n_0 est l'indice du milieu dans lequel se propage l'onde de surface.

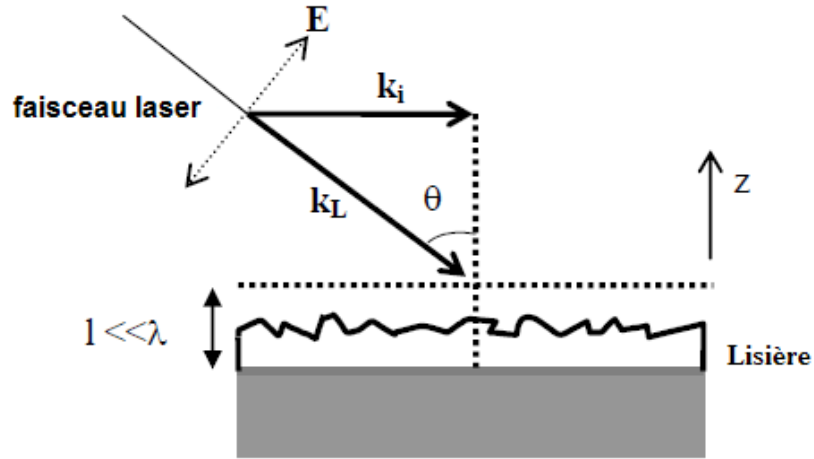


Figure 1.14 Géométrie du faisceau laser incident sur une surface rugueuse, utilisé pour modéliser la formation de LIPSS [83].

La théorie de Sipe fournit également une expression mathématique pour l'absorption non homogène de l'énergie de radiation dans le matériau. Le dépôt d'énergie optique est proportionnel selon l'expression suivante :

$$\eta(k) \times b(k) \quad (1.12)$$

où $\eta(k)$ est la fonction qui décrit l'efficacité de dépôt d'énergie juste sous la surface dans l'espace de Fourier et $b(k)$ désigne une mesure d'amplitude de la rugosité superficielle en k .

Le facteur d'efficacité $\eta(k)$ peut présenter des crêtes aiguës à certaines valeurs de (k) , qui peut déterminer la période spatiale des LIPSS. Néanmoins, lorsque les LIPSS sont formées, le spectre de Fourier de $b(k)$ peut également présenter des crêtes aiguës qui coïncident avec les crêtes de $\eta(k)$. Sipe a noté que la combinaison de l'action de ces fonctions $\eta(k)$, $b(k)$ a pour effet une onde de surface beaucoup plus efficace. Celle-ci est, en raison de la redistribution de l'énergie à partir des impulsions laser, un phénomène généralement désigné comme 'feedback' dans la littérature des LIPSS. Young [84-85] et Emmony [86] ont appliqué cette théorie pour expliquer la formation de LIPSS dans les semi-conducteurs et les métaux par l'analyse quantitative du facteur d'efficacité $\eta(k)$ pour des conditions d'irradiation données.

Néanmoins, ce modèle comporte des limites lors de l'explication de certains résultats expérimentaux dont les structures sont plus petites que la longueur d'onde, et dans le cas d'une excitation de durée inférieure à la picoseconde [87].

Suivant la base de cette théorie du premier principe, Bonse [88] a brièvement résumé les définitions mathématiques nécessaires pour calculer le facteur d'efficacité. Celles-ci utilisent les équations générales de Sipe, afin d'obtenir des équations simplifiées pour l'utilisation pratique dans la situation actuelle. De plus, Bonse et al. ont utilisé ces équations en combinaison avec le modèle de Drude, pour expliquer leurs résultats expérimentaux. Figure 1.15 montre un accord entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux.

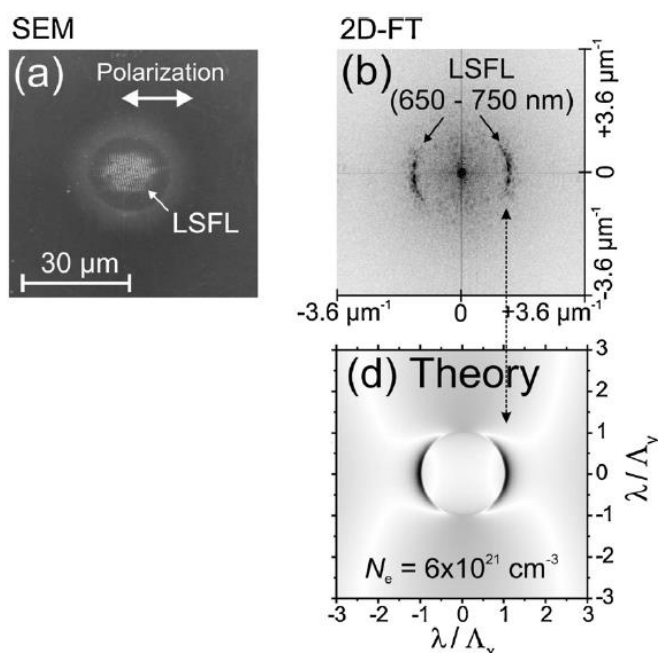


Figure 1.15 (a) Les LIPSS avec des périodes allant des 650 à 750 nm sur Silicium sous l'irradiation laser fs à 800 nm, la fluence de 0.42 J/cm^2 et 5 tirs ; (b) 2D – FT de l'image des LIPSS montre dans la figure (a); (d) les calculs d'efficacité de dépôt de l'énergie $\eta(k)$ dans l'espace de Fourier selon le modèle de Sipe - Drude [81].

En général, ce modèle classique peut être décrit simplement par un dépôt d'énergie modulé comme la lithographie (figure 1.16) [88]. En effet, lors d'irradiation laser d'une cible solide, une interférence optique apparaît, qui est imprimée en un pattern d'ablation correspondante; et donc provoque une morphologie de surface modulée.

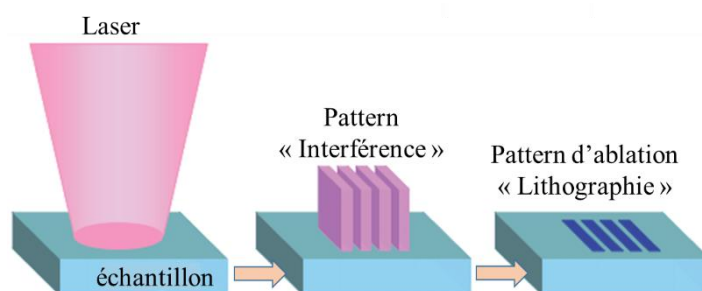


Figure 1.16 Modèle classique

1.3.3.3 L'interférence entre l'onde incidente et les plasmons de surface

Dans cette théorie, le processus de la formation des LIPSS peut être décrit par les effets de l'interaction des ondes électromagnétiques avec la polarisation des plasmons de surface, comme proposé par Huang et al. [77]. Un plasmon de surface est une onde résultante d'une collection d'électrons libres, à l'interface entre deux milieux différents. L'excitation des plasmons de surface nécessite des certaines conditions permettant leur couplage avec l'onde incidente. Les LIPSS ont une période spatiale proche de la longueur d'onde d'irradiation, qui a été décrite par l'expression suivante :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin \varphi} \quad (1.13)$$

avec:

φ : l'angle d'incidence du laser sur la surface du matériau.

$\eta = \frac{\lambda}{\lambda_s}$ est la partie réelle de l'indice effectif du mode des plasmons de surface

λ_s est la longueur d'onde des plasmons de surface qui a été donné par:

$$\lambda_s = \lambda \left(\frac{\varepsilon' + \varepsilon_d}{\varepsilon' \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (1.14)$$

$$\varepsilon' = R \left(1 + (\varepsilon_g - 1) \left(1 - \frac{N}{n_0} \right) - \frac{N}{N_{cr}} \left(\frac{1}{1 + i \frac{1}{\omega \tau_e}} \right) \right) \quad (1.15)$$

où:

$\varepsilon_d (\varepsilon_d = 1)$: la constante diélectrique de l'air.

ε_g : la constante diélectrique du matériau non – excité ($\varepsilon_g = 13.46 + i0.048$).

ω : la fréquence du faisceau incident.

n_0 : la densité de porteurs de la bande de valence ($n_0 = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

$N_{cr} = m_{eff} \varepsilon_0 \omega^2 / e^2$ avec m_{eff} est la masse effective des électrons [89].

1.3.3.3 Auto – organisation

Comme cela avait été mentionné précédemment pour le modèle classique, le processus de la formation des LIPSS est similaire à la lithographie, le matériau irradié ne joue qu'un rôle passif. Au contraire, pour le modèle d'auto organisation avancé par J. Reif et al [79], qui ont supposé une contribution active de la matière irradiée : l'énergie laser absorbée provoque une

perturbation et le ramollissement de la liaison de cristal, ce qui conduit à une zone de surface instable, qui se relaxe via l'auto - organisation. En conséquence, une formation spontanée de structures de surface se produit dans la zone irradiée [90]. La figure 1.17 montre les étapes de la modèle d'auto – organisation : L'irradiation du laser induit une forte instabilité à la surface ; la surface perturbée se détend grâce à une réorganisation qui conduit à la formation des patterns d'auto - organisation dans la région irradiée.

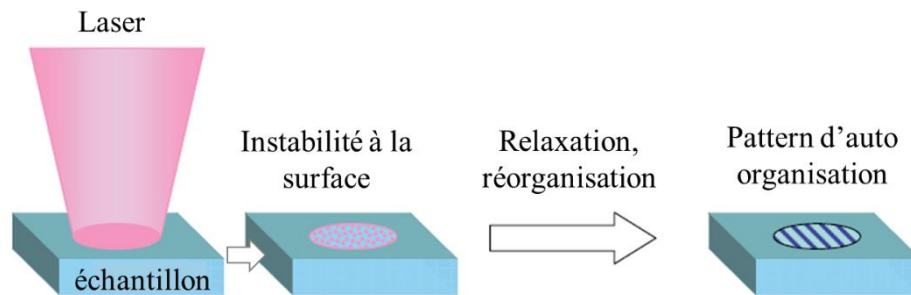


Figure 1.17 *Modèle d'auto - organisation : L'irradiation du laser induit une forte instabilité à la surface ; la surface perturbée se détend grâce à une réorganisation qui conduit à la formation des patterns d'auto - organisés dans la région irradiée [88].*

L'idée générale de cette modélisation suppose que l'excitation et l'ablation peuvent induire un état d'extrême instabilité de la cible. Ce modèle semble être adapté à l'interaction laser femtoseconde avec les semi-conducteurs et les diélectriques. La figure 1.18 montre la chronologie des différents processus dans le cas d'irradiation du diélectrique par un laser femtoseconde [88]. Dans ce cas, un transfert d'énergie du faisceau incident au matériau se fait via une excitation électronique du système (multi-photonique). Cette excitation suivie d'une émission d'électrons, il se produit alors une explosion coulombienne qui s'agit par une émission rapide et lente d'ions en raison de la charge positive. Les défauts localisés créés par l'impulsion laser, suite à cette perturbation des liaisons interatomiques s'accumulent à la surface à chaque impulsion ultérieure, puis il se produit une instabilité de surface. Ensuite une relaxation thermique se produit par un effet de conductivité thermique et autodiffusion thermique des atomes ramenant à une réorganisation et la formation des LIPSS.

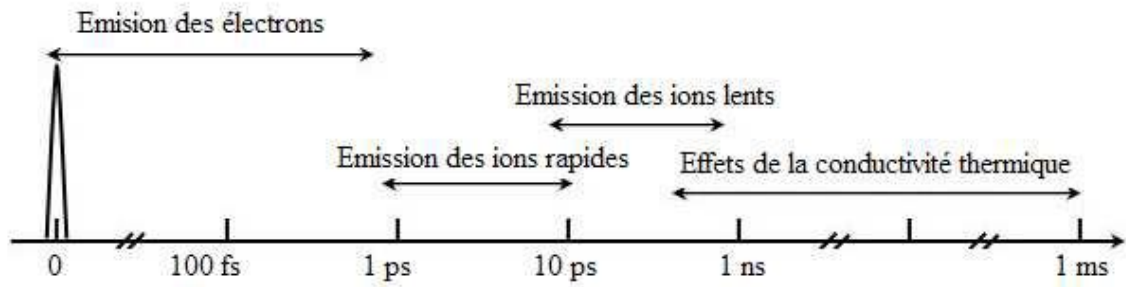


Figure 1.18 Chronologie des différents processus dans le cas d'une interaction laser diélectrique.

Cette théorie prédit la formation des LIPSS avec l'orientation et la période spatiale en fonction des paramètres laser (la direction de la polarisation et la dose d'irradiation) par évaluation de l'équation différentielle Kuramoto – Sivashinsky:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + \gamma \cdot \nabla h + v \cdot \Delta h - K \Delta^2 h + \eta \quad (1.16)$$

avec h est supposée la hauteur de la modulation d'une couche de surface instable lors de l'irradiation laser avec des multi-impulsions

v est la vitesse de l'enlèvement particules

γ est le coefficient de pulvérisation

K est le coefficient de diffusion surface

η est la rugosité de la surface initiale.

1.3.4 Modèle de la formation des LIPSS sur CMC induites par le laser ps

Les mécanismes de l'ablation laser sont influencés par la durée de l'impulsion laser. Dans cette expérience, la durée de l'impulsion ($\tau = 42$ ps) est un ordre de grandeur supérieur au temps de thermalisation (de 1 à 5 ps). Donc, nous pouvons supposer qu'une grande quantité d'énergie laser absorbée est principalement convertie en chaleur et conduisant à des phénomènes bien connus tels que la fusion, l'évaporation. Dans ce cas, la température de surface peut aussi être modulée par le dépôt (inhomogène) d'énergie formé par interférence (incident et dispersés). Pendant l'augmentation de la température, le gradient de la tension de surface se traduit par une force de cisaillement, qui amène le liquide chaud à se déplacer vers les régions froides afin de minimiser son énergie, et puis, la surface déforme. Au cours de re-solidification du film fondu, la relaxation de la déformation peut être excitée par les ondes capillaires de surface qui ont la

même période que le domaine d'intensité dans la couche de surface fondue. Ces ondes capillaires peuvent conduire à la formation de LIPSS.

Donc, nous proposons le modèle de non résonance associée aux phénomènes thermiques (la convection de Marangoni et les mécanismes de la propagation des ondes capillaire), qui sont les raisons de la formation des LIPSS dans le cadre de ce travail.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les principes généraux de l'interaction laser matière. Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons spécifiquement aux lasers (nano et picoseconde) et métaux. Les phénomènes (la fusion, la vaporisation et la convection de Marangoni) ainsi que le mécanisme d'ablation qui sont dominés par un processus photo-thermique en régime nano et picoseconde ont également été présentés. Ensuite, nous avons abordé en revue les principaux paramètres influant sur la formation des LIPSS et quelques hypothèses expliquant les mécanismes de la formation de ces structures.

En nous basant sur cette étude bibliographique, nous avons brièvement abordé notre hypothèse sur la formation des LIPSS, ce modèle sera détaillé dans les chapitres suivants. De plus, les équations que nous indiquent l'interdépendance entre les propriétés des matériaux (absorption optique, propriétés thermiques, état de surface...) et les paramètres laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, énergie, nombre de tirs ...). Il est donc essentiel de rassembler le plus de données possibles sur les matériaux afin de comprendre et prévoir leur comportement en fonction de la variation de la température induite par l'irradiation laser. Finalement, tout se résume au couplage énergétique entre la source laser et la matière. Nous cherchons par la suite à déterminer expérimentalement l'absorption pour nos matériaux d'étude et l'ablation ainsi que la formation des LIPSS inférées par la littérature.

Dans le chapitre suivant, nous commencerons par une description du matériau et du dispositif expérimental utilisé dans le cadre de cette étude ainsi qu'une présentation des différents instruments permettant l'analyse de nos résultats.

Références

- [1] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 2nd Edition, Springer Berlin (1996).
- [2] M. von Allmen, *Laser – Beam Interaction with Materials* (1987).
- [3] W.Wolfe, *Introduction to Radiometry* (SPIE-The International Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1998).

Mécanismes d'absorption d'énergie laser

- [4] Ashley J. Welch and Martin J.C. Gemert. *Optical-Thermal Response of laser-Irradiated Tissue*. Springer London, 2011.
- [5] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, Orlando (1976).
- [6] B. Dahotre Narendra and P.Harimkar Sandip, *Laser Fabrication and Machining of Materials*, Springer London (2008).
- [7] S. I. Anisimov, B. L. Kapelovich, and T. L. Perelman, *Electron emission from metal surface exposed to ultra-short laser pulses*, JETP 39 (1974) 375-377.
- [8] S.I. Anisimov, B. Rethfeld, *Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal*, SPIE Vol.3093, 192 (1996).
- [9] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D.W. Face, T. K. Cheng, E.P. Ippen, M. S. Dresslhaus, G. Dresselhaus, *Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant gamma in metallic superconductors*, Physical Review Letters 64, 18 (1990) 2172-2175.
- [10] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F.von Alvensleben, A.Tunnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl.Phys.A 63 (1996) 109-115.
- [11] S. S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Gudde, E. Matthias, *The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals*, Appl.Phys.A 69 (1999) 99.
- [12] Diffusivité thermique, Dernière modification de cette page le 20 avril 2014 à 10:44, https://fr.wikipedia.org/wiki/Diffusivit%C3%A9_thermique.

La distribution spatiale de l'énergie

- [13] V. N. Tokarev, A. F. H Kaplan, *An analytical modeling of time dependent pulsed laser melting*, J. Appl. Phys. 86 (1999) 2836-2850.
- [14] Applications in materials processing, *Reflectance changes of metals during laser irradiation*, *Laser applications in materials processing*, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (1980).

- [15] V. N. Tokarev, A. F. H. Kaplan, *An analytical modeling of time dependent pulsed laser melting*, J. Appl. Phys. 86 (1999) 2836_2850. http://jap.aip.org/japiau/v86/i5/p2836_s1.
- [16] S.I. Anisimov, *Vaporization of metal absorbing laser radiation*, Soviet Physics JETP, 27 (1968) 182–183.
- [17] Refractive index and extinction coefficient of materials,
<http://homepages.rpi.edu/~schubert/Educational-resources/Materials-Refractive-index-and-extinction-coefficient.pdf>.
- [18] B. C. Allen, in Liquid Metals, *Chemistry and Physics* (ed. S. Z. Beer) 161-212 (Marcel Dekker, New York, 1972).
- [19] I. Takamichi and R. I. L. Guthrie, *The physical properties of liquid metals* (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- [20] H.-J. Butt and M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces* (Wiley, Weinheim, 2010).
- [21] J. Koch *et al.*, *Nanotexturing of gold films by femtosecond laser induced melt dynamics*, Appl. Phys. A **81** (2005) 325-328.
- [22] K. Wissenbach *et al.* in *Tailored Light 2* (ed. R. Poprawe) 173-240 (Springer, Berlin, 2011).
- [23] Y. Kaganovskii, H. Vladomirsky and M. Rosenbluh, *Periodic lines and holes produced in thin Au films by pulsed laser irradiation*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 044317.
- [24] T. T. D. Huynh, N. Semmar, *Dependence of ablation threshold and LIPSS formation on copper thin films by accumulative UV picosecond laser shots*, Applied Physics A 116 (2014) 1429-1435.
- [25] Y. Jee, M. Becker, R. Walser, *Laser-induced damage on single-crystal metal surface*, J. Opt. Soc. Am. B 5 (1988) 648 – 659.
- [26] B. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. A 63 (1996) 109.
- [27] X. Liu, D. Du, G. Mourou, *Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses*, IEEE J. Quantum Electron. 33(10) (1997) 1706.
- [28] A. Miotello, R. Kelly, *Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences*, Applied Physics Letters 67 (1995) 3535.

La formation des LIPSS

- [29] J. Bonse, S. Hohm, A. Rosenfeld, J. Kruger, workshop LAMINAS, Palaiseau 11.12.12.
- [30] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, and W. Kautek, *Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 71 (2000) 657–665.
- [31] A. Borowiec and H. K. Haugen, *Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4462–4464.
- [32] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm, *Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 013538.
- [33] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo, *Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals*, J. Appl. Phys. 101 (2007) 034903.
- [34] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Kruger, *On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses*, J. Appl. Phys. 106 (2009) 104910.
- [35] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, X. Chen, and K. Wang, *Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1703–1705.
- [36] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, and J. Bonse, *Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO*, J. Appl. Phys. 105, (2009) 034908.
- [37] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, *Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics*, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 891–895.
- [38] M. Rohloff, S. K. Das, S. Hohm, R. Grunwald, A. Rosenfeld, J. Kruger, and J. Bonse, *Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laserpulse irradiation sequences*, J. Appl. Phys. 110 (2011) 014910.
- [39] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang, and H. Kuroda, *Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses*, Phys. Rev. B 72, (2005) 125429.

- [40] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif, *Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 79 (2004) 1429–1432.
- [41] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, K. Okamuro, *Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse*, Physical review B 79 (2009) 033409.
- [42] J. Bonse, J. Kruger, S. Hohm, A. Rosenfeld, *Femtosecond laser-induced periodic surface structures*, Journal of Laser Applications (2012) 42006.
- [43] M. S. Trtica, B. M. Gakovic, B. B. Radak, D. Batani, T. Desai, M. Bussoli, *Periodic surface structures on crystalline silicon created by 532nm picosecond Nd:YAG laser pulses*, Appl.Sur.Sci, 254(2007)1377-1381.
- [44] W. Zhang, G. Cheng, Q. Feng, L. Cao, *Picosecond laser –induced formation of spikes in a single crystal superalloy*, Applied Surface Science 258, 9452 (2012).
- [45] M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, S. Sakabe, *Crystal structures on a copper thin film with a surface of periodic self-organized nanostructures induced by femtosecond laser pulses*, Physical review B 83 (2011) 235413.
- [46] T. T. D. Huynh, A. Petit, C. Pichard, E. Amin Chalhoub, N. Semmar, *In-situ and ex-situ ripples formation o copper thin film induced by nano and picosecond pulsed lasers*, AIP Conf. Proc. 1464 (2012) 158-168.
- [47] J. Long, P. Fan, M. Zhong, H. Zhang, Y. Xie, C. Lin, *Super hydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures*, Applied Surface Science 311 (2014) 461-467.
- [48] E. V. Golosov, A. A. Ionin, Y. R. Kolobov, S. I. Kudryashov, A. E. Ligachev, S. V. Makarov, Y. N. Novoselov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, *Formation of periodic nanostructures on aluminum surface by femtosecond laser pulses*, Nanotechnologies in Russia 6 (2011) 237–243.
- [49] S. Bashir, M. S. Rafique, and W. Husinsky, *Femtosecond laser-induced subwavelength ripples on Al, Si, CaF₂ and CR-39*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 275 (2012) 1–6.
- [50] M. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe, *Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation*, Phys. Rev. B 82 (2010) 165417.
- [51] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J. P. Colombier, M. Jourlin, and E. Audouard, *Controlled nanostructures formation by ultrafast laser pulses for color marking*, Opt. Express 18 (2010) 2913–2924.

- [52] J. Stasic, M. Trtica, B. Gakovic, S. Petrovic, D. Batani, T. Desai, P. Panjan, *Surface modifications of AISI 1045 steel created by high intensity 1064 and 532 nm picosecond Nd:YAG laser pulses*, Applied Surface Science 255 (2009) 4474–4478.
- [53] M. Gedvilas, B. Voisiat, G. Raciukaitis, K. Regelskis, *Self organization of thin metal films by irradiation with nanosecond laser pulses*, Applied Surface Science 255 (2009) 9826–9829.
- [54] Kestutis Regelskis, Gediminas raciukaitis, Mindaugas Gedvilas, *Ripple formation in the chromium thin film during laser ablation*, Applied surface science, 253 (2007), 6584–6587.
- [55] B. Kumar, R. K. Soni, *Submicrometre periodic surface structures in InP induced by nanosecond UV laser pulses*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 155303.
- [56] J. J. Yu, J. Y. Zhang, I. W. Boyd, *Excimer-laser-induced micropatterning of silicon dioxide on silicon substrates*, Appl. Phys. A 72, (2001), 35–39.
- [57] N. Tsutsumia, A. Fujihara, *Self-assembled spontaneous structure induced by a pulsed laser on a surface of azobenzene polymer film*, appl Phys 101 (2007) 033110.
- [58] H. Hiraoka, M. Sendova, *Laser induced sub half micrometer periodic structure on polymer surfaces*, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 563–565.
- [59] E. V. Golosov, V. I. Emel'yanov, A. A. Ionin, Y. R. Kolobov, S. I. Kudryashov, A. E. Ligachev, Y. N. Novoselov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, *Femtosecond laser writing of sub wave one-dimensional quasi periodic nanostructures on a titanium surface*, JETP Lett. 90 (2009) 107–110.
- [60] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and K. Kiuchi, *Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 81 (2005) 933–937.
- [61] Q. Z. Zhao, S. Malzer, and L. J. Wang, *Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses*, Opt. Lett. 32 (2007) 1932–1934.
- [62] J. Bonse and J. Kruger, *Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon*, J. Appl. Phys. 108 (2010) 034903.
- [63] R. Wagner and J. Gottmann, *Sub-wavelength ripple formation on various materials induced by tightly focused femtosecond laser radiation*, J. Phys.: Conf. Ser. 59 (2007) 333–337.
- [64] E. M. Hsu, T. H. R. Crawford, H. F. Tiedje, and H. K. Haugen, *Periodic surface structures on gallium phosphide after irradiation with 150 fs - 7 ns laser pulses at 800 nm*, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 111102.

- [65] T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, and S. Hashimoto, *Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures*, Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 153115.
- [66] S. K. Das, D. Dufft, A. Rosenfeld, J. Bonse, M. Bock, and R. Grunwald, *Femtosecond-laser-induced quasiperiodic nanostructures on TiO₂ surfaces*, J. Appl. Phys. 105 (2009) 084912.
- [67] Q. Sun, F. Liang, R. Vallee, and S. L. Chin, *Nanograting formation on the surface of silica glass by scanning focused femtosecond laser pulses*, Opt. Lett. 33 (2008) 2713–2715.
- [68] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wa'hmer, and E. E. B. Campbell, *Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses*, Appl. Surf. Sci. 120, 65–80 (1997).
- [69] Wei Zhang, Guanghua Cheng, Qiang Feng, Lamei Cao, Fengping Wang, Rongqing Hui, *Abrupt transition from wavelength structure to subwavelength structure in a single-crystal superalloy induced by femtosecond laser*, Applied Surface Science 257 (2011) 4321–4324.

Les différents modèles concernant la formation des LIPSS

- [70] M. Birnbaum, *Semiconductor surface damage produced by ruby lasers*, J. Appl. Phys, 36 (1965) 3688-3690.
- [71] N. R. Isenor, *CO₂-laser produced ripple patterns of Ni_xP_{1-x} surfaces*, Applied Physics Letters, 31 (1977) 148-150.
- [72] D. C. Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis, *Laser mirror damage in germanium at 10,6μm*, Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 598–600.
- [73] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, *Laser-induced periodic surface structure. I. Theory*, Phys. Rev. B 27 (1983) 1141–1154.
- [74] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, and J. E. Sipe, *Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass*, Phys. Rev. B 27 (1983) 1155–1172.
- [75] S. E. Clark and D. C. Emmony, *Ultraviolet-laser-induced periodic surface structures*, Phys. Rev. B 40 (1989) 2031–2041.
- [76] G. A. Martsinovskii, G. D. Shandybina, D. S. Smirnov, S. V. Zaboltnov, L. A. Golovan, V. Y. Timoshenko, and P. K. Kashkarov, *Ultrashort excitations of surface polaritons and waveguide modes in semiconductors*, Opt. Spectrosc.105 (2008) 67–72.
- [77] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, *Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: Interference between surface plasmons and incident laser*, ACS Nano3, (2009) 4062–4070.

- [78] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, *Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics*, Applied Surface Science, 197-198 (2002) 891–895.
- [79] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif, *Sub–damage–threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 79 (2004) 1429–1432.
- [80] A. Borowiec, H. K. Haugen, *Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses*, Appl. Phys. Lett. 82, (2003) 4462-4464.
- [81] J. Bonse, M. Munz, H. Sturm, *Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 013538-013539.
- [82] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Qi. Yu, X.i Chen, and K. Wang, *Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film*, Applied Physics Letters, 82 (2003) 1703–1705.
- [83] F. A. Costache, *Dynamics of Ultra-short Laser Pulse Interaction with Solids at the Origin of Nanoscale Surface Modification*, Thèse Université Brandenburgischen Technischen Cottbus (2006).
- [84] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, and J. E. Sipe, *Laser-induced periodic surface structure*, Phys. Rev. B 27, 1155 (1983).
- [85] J. F. Young, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, *Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium*, Phys. Rev. B 30, 2001 (1984).
- [86] S. E. Clark and D. C. Emmony, *Anomalous laser-induced periodic surface structures*, Phys. Rev. B 40, 2031 (1989).
- [87] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, H. S. Soder, *Multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation*, Applied Surface Science 253 (2007) 8075-8079.
- [88] O. Varlamova, *Self-organized surface patterns originating from femtosecond laser-induced instability*, Thesis in University of Technology Cottbus (2013).
- [89] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, W. Marine, E. E. B. Campbell, *A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion*, Appl. Phys. A 81 (2005) 345-356.

- [90] J. Reif, O. Varlamova, S. Varlamov, M. Bestehorn, *The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation*, Appl. Phys. A. (2011) 104 (3), 969.
- [91] T. J.-Y. Derrien, R. Torres, T. Sarnet, M. Sentis, T. E. Itina, *Formation of femtosecond laser induced surface structures on silicon: insights from numerical modelling and single pulse experiments*, Applied Surface Science 258 (2012) 9487-9490.

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les dispositifs expérimentaux mis en œuvre durant cette thèse pour l'analyse des processus thermo-physiques ainsi que pour l'étude de la formation des nanostructures sur la surface de couches minces. Nous commencerons par une description détaillée des lasers utilisés ainsi que des propriétés physiques des échantillons. Nous exposerons également les techniques de caractérisation in situ (Réflectométrie Résolue en Temps (RRT)) et ex situ (Microscopie Optique et Microscopie Electronique) ainsi que les techniques de caractérisation spatiale et temporelle des impulsions lasers.

En dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les procédures de mise au point optique pour le réglage et la détermination de la taille du spot ainsi que de la fluence laser.

2.2 Préparation des échantillons

2.2.1 Propriétés physiques des matériaux

Le cuivre est particulièrement intéressant dans la métallisation des circuits intégrés en raison de ses caractéristiques intrinsèques telles que des conductivités électrique et thermique élevées, une température de fusion importante et un taux de diffusion faible [1]. Quelques propriétés physiques de ce matériau sont résumées dans le tableau 2.1. Nous nous sommes donc intéressés à utiliser le cuivre dans notre travail pour déposer sur des substrats de silicium et de verre par une technique de pulvérisation cathodique magnétron.

Les substrats utilisés dans ce travail sont du silicium et du verre. Le silicium est un monocristal orienté (1 0 0) et de 300 μm d'épaisseur. Le verre est un solide non cristallin d'1 mm d'épaisseur. Les propriétés physiques de ces substrats sont présentées dans le tableau 2.1. Dans nos travaux, nous utilisons deux types de substrats avec des propriétés différentes pour comparer l'influence du substrat sur le comportement de la couche mince de cuivre lors de l'irradiation laser. Par exemple, on peut constater que le silicium est un meilleur conducteur thermique ($150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) que le verre ($0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), les ondes thermiques peuvent se propager plus profondément dans le Si que dans le verre. Par conséquent, la chaleur confinée dans la couche mince sur substrat de silicium devrait être plus faible que dans le cas d'un substrat de verre [2]. Du plus, la profondeur de pénétration optique du silicium aux longueurs d'onde

utilisées dans notre travail est de 5 – 2649 nm, tandis que l'énergie électromagnétique est quasi transmise de 90% dans le cas du verre (le tableau 1.1 dans le chapitre 1).

Propriété	Unité	Cuivre [3-5]	Silicium [6]	Verre [7-9]
Conductivité thermique	W.m ⁻¹ K ⁻¹	398	150	0,5
Conductivité électrique	S.m ⁻¹	59,6.10 ⁶	-	-
Capacité thermique spécifique	J.kg ⁻¹ K ⁻¹	385	703	837
Point de fusion	°C	1084	1410	1600
Masse volumique	Kg.m ⁻³	8940	2330	2500
Densité de liquide (au point de fusion)	Kg.m ⁻³	8020	-	-
Coefficient d'absorption (à $\lambda=266$ nm)	cm ⁻¹	7,78.10 ⁵	21.10 ⁵	-
Réflectivité (dans le visible)	%	75	35	10

Tableau 2.1 Les propriétés des matériaux étudiés

2.2.2 Technique de dépôt de cuivre sur silicium et sur verre

Des CMC ont été déposées par une technique de pulvérisation cathodique magnétron [10] sur deux types de substrats : Si et Verre (Annexe B1). Les paramètres typiques du dépôt sont une pression résiduelle de $1.5 \cdot 10^{-2}$ mTorr, et une pression de travail de 3 mTorr. Avant le dépôt, les substrats de silicium et de verre sont nettoyés par ultrasons dans de l'acétone et rincés à l'éthanol pendant 10 minutes. Aucune couche intermédiaire n'a été utilisée pour augmenter l'adhérence du cuivre sur le substrat. Voir l'identification des échantillons et les conditions résumées dans le tableau 2.2.

L'observation de ces couches montre une structure dense et colonnaire dans les trois cas d'épaisseur 200, 500 et 1000 nm. La figure 2.1 (b) montre que le diamètre des particules de cuivre est de 20 à 60 nm.

Paramètres	Cu/Si et Cu/verre		
Epaisseur de cuivre (nm)	200	500	1000
Temps dépôt (min)	10	20	40
Pressure d'arrière-plan (mTorr)	$1,5.10^{-2}$		
Pressure de travail (mTorr)	3		
Power RF (W)	100		
Flux d'Argon (sccm)	30		

Tableau 2.2 *Caractéristiques des couches minces Cu/Si et Cu/Verre et conditions du dépôt plasma associées.*

L'épaisseur et la morphologie de surface des CMC sont observées comme sur la figure 2.1.

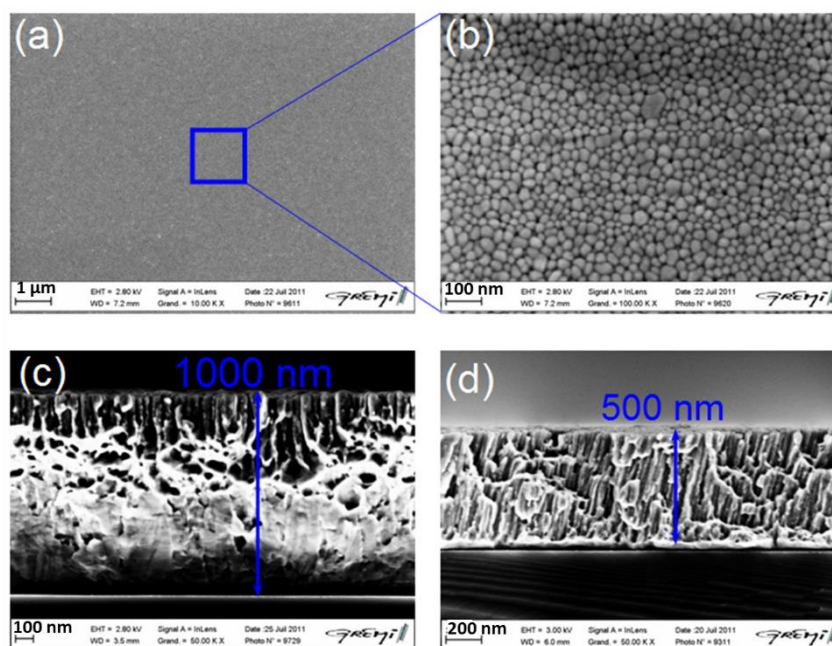


Figure 2.1 *Observation MEB de la surface (a), (b) et de la section transverse d'épaisseur de 1000 nm (c) et 500 nm (d) des CMC.*

2.3 Caractéristiques des lasers pico et nanoseconde

Dans cette thèse, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour étudier le processus thermique et la formation des LIPSS. Dans leur principe, les deux dispositifs sont similaires.

Ils utilisent les lasers Nd:YAG – Continuum (Leopard SV_7093 et NY81C_10) avec la durée d’impulsion respectivement de 2 - 40 nanosecondes et 5 - 200 picosecondes. Les lasers Nd : YAG émettent dans le proche infrarouge à 1064 nm. Par conversion de fréquence, il est possible d’accéder aux harmoniques 532, 355 et 266 nm [11]. Nous nous sommes intéressés dans ces deux dispositifs à la même longueur d’onde, 266 nm, pour les raisons suivantes [12] :

+ le facteur d’absorption des matériaux dans ce domaine de longueur d’onde est généralement plus élevé ;

+ pour caractériser une couche mince, le faisceau laser d’analyse ne pénètre pas jusqu’au substrat sur lequel la couche est déposée, en d’autres termes, la profondeur de pénétration de l’onde électromagnétique est plus faible dans l’UV que dans le visible ou l’IR (voir le tableau 1.1 profondeur optique chapitre I).

De plus, nous utilisons également la même polarisation linéaire et la même fréquence de répétition des tirs dans les deux dispositifs. Les caractéristiques des deux lasers utilisés ont été montrées dans le tableau 2.3.

Paramètres	Laser ps	Laser ns
Longueur d’onde	1064 nm, 532 nm, 355 nm et 266 nm	
Fréquence maximale de répétition des tirs	10 Hz	
Diamètre du faisceau en sortie	9 mm	
Polarisation	Linéaire	
Durée d’impulsion	2-40 ps	5-200 ns
Energie maximale par impulsion (à 266 nm)	20 mJ	60 mJ

Tableau 2.3 Principales caractéristiques des lasers Nd : YAG - Continuum.

L’utilisation de deux lasers avec les mêmes paramètres (la longueur d’onde, la polarisation, la fréquence de répétition des tirs) mais avec une différence dans la durée d’impulsion, permet d’étudier l’effet de ce dernier sur la modification de la morphologie de surface irradiée, et ainsi autoriser la comparaison de l’irradiation nano par rapport à la picoseconde.

2.4 Les méthodes d'analyse des résultats

2.4.1 Introduction

L'interaction d'un faisceau laser pulsé nano et/ou sub-nanoseconde avec des matériaux induit souvent des transitions thermodynamiques comme le chauffage, la fusion, l'ébullition et/ou la resolidification qui se développent sur des échelles de temps de quelques nanosecondes à quelques microsecondes. Les procédés et les applications industrielles (perçage, découpage, soudage,...) ainsi que ceux du domaine de la recherche nécessitent le contrôle des modifications de surface (morphologie, composition physico-chimique, mécaniques,...). Des méthodes d'analyse de cette dernière sont divisées en deux catégories : les analyses « in situ » et « ex situ » des phénomènes apparaissent pendant et après les traitements par laser. Le tableau 2.4 présente les méthodes utilisées dans notre travail.

Analyse in situ	Analyse ex situ
La forme temporelle des impulsions ns et ps par un tube photomultiplicateur.	Le changement de morphologie et structure de surface par : 1. Microscopie Optique (OM) 2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 3. Microscopie à force atomique (AFM) 4. Microscopie Electronique en transmission (TEM).
La distribution spatiale du faisceau laser pompe et sonde par une caméra WINCAM D.	
Le changement d'état et de morphologies de surface par une méthode de Réflectométrie Résolue en Temps (RRT).	

Tableau 2.4 Méthodes de diagnostic in situ et ex situ.

2.4.2 Détermination de la forme temporelle des impulsions lasers ns et ps

Le faisceau laser pompe n'est pas totalement absorbé à la surface de l'échantillon. Sa portion réfléchie est détectée par un tube photomultiplicateur rapide. Nous utilisons ce détecteur ayant un temps de réponse de 450 ps (Hamamatsu H8496-11) dans l'expérience du laser pompe nanoseconde, et ayant un temps de réponse inférieur à 35 ps (Alphas UPD-35-UVIR-P) dans l'expérience du laser pompe picoseconde. Ces détecteurs sont ensuite reliés à un oscilloscope dont l'impédance d'entrée est réglée sur 50 Ω . Ils donnent la forme temporelle de l'impulsion laser permettant d'avoir la durée d'impulsion (largeur à mi-hauteur). La figure 2.2 montre les

signaux obtenus par ces détecteurs qui déterminent le profil temporel de l'impulsion laser picoseconde et nanoseconde. De plus, ces détecteurs contribuent également à déclencher (trigger) l'acquisition de l'oscilloscope pour les mesures de caractérisation in situ RRT.

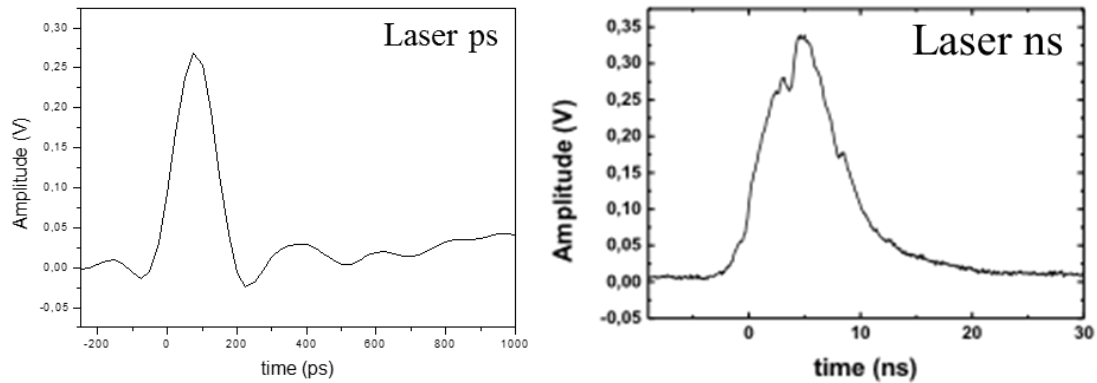


Figure 2.2 Profil temporel des impulsions laser 40 ps et 10 ns.

2.4.3 Détermination de la distribution spatiale du faisceau laser pompe et sonde

Dans cette partie, nous présentons la technique utilisée pour la caractérisation spatiale des faisceaux laser pompe et sonde. Pour cela, nous nous servons d'une caméra 'WincamD-UCM Series' dotée d'un programme d'analyse du faisceau laser. Les images de la figure 2.3 présentent la forme des faisceaux laser 10 ns, 42 ps et laser He_Ne. Elles montrent le profil quasi-Gaussien des lasers pompes et le profil Gaussien du laser sonde. Nous utilisons également cette caméra pour le réglage de la position de la lentille et de l'échantillon afin d'obtenir un spot laser le plus focalisé possible.

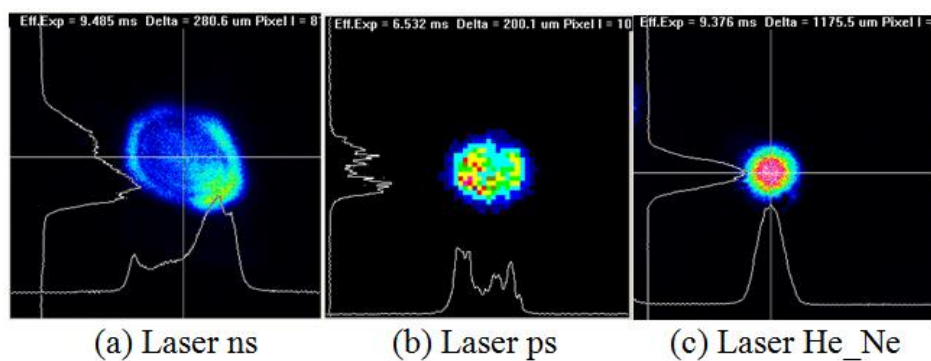


Figure 2.3 Profil spatial des impulsions lasers pompes (a) 10 ns, (b) 42 ps, et sonde (c) He-Ne.

Réglages de la position précise de la lentille de focalisation du faisceau laser

Les réglages préliminaires de la position précise de la lentille de focalisation du faisceau laser sont réalisés. Dans un premier temps, il est nécessaire de sélectionner une taille de spot approximativement. Pour cela, une première série d'impacts laser est réalisée en mode statique en faisant varier la position de la lentille par rapport à la cible. En effet, nous procédons par la suite à l'analyse des différents impacts à l'aide de la caméra WinCam D, qui est posée sur la cible.

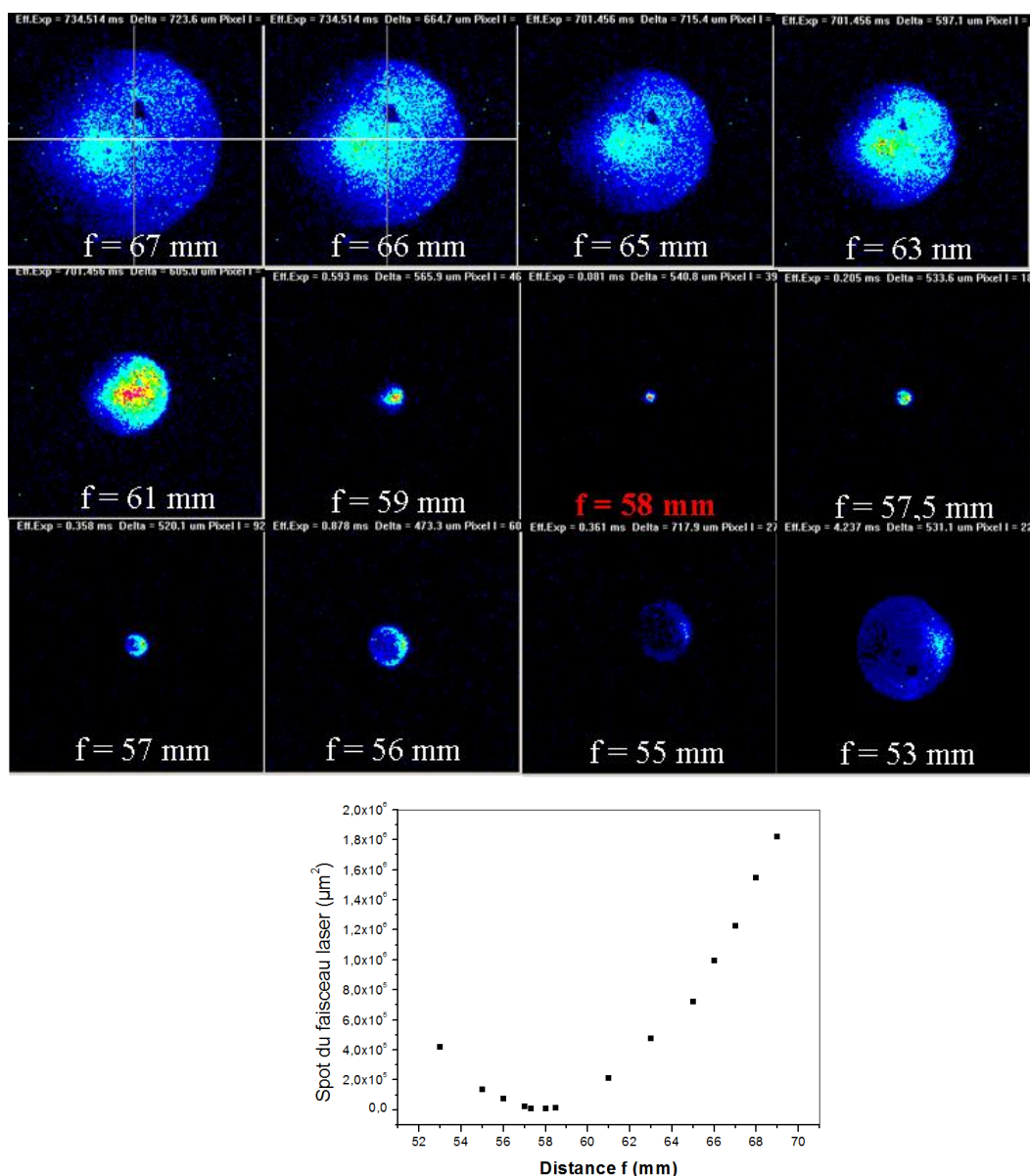


Figure 2.4 Exemple d'étalonnage de la taille du spot laser en fonction de la position de la lentille de focalisation f .

Nous réglons la puissance laser sur une puissance très faible de 4 mW, avec une fréquence de tirs de 10 Hz permettant de marquer la caméra sans dommage. Les images obtenues par la

caméra, nous permettent de fixer la distance $f = 58 \text{ mm}$ pour la position de la lentille associée au spot soit la plus petite. Nous pouvons alors reporter sur un graphique la valeur du spot laser en fonction de la position de la lentille et de la cible (figure 2.4) et sélectionner approximativement la taille du spot du faisceau laser. Cependant, la taille des pixels de la caméra étant de $10,72 \text{ }\mu\text{m}$, celle-ci ne permet pas d'avoir une image précise de la focalisation du faisceau laser, dont le diamètre avoisine les $80 \text{ }\mu\text{m}$. De plus, pour évaluer correctement la fluence, cette mesure du spot du faisceau laser n'est pas adaptée car cette valeur changera en fonction de l'énergie du faisceau et de la nature du matériau irradié.

2.4.4 La méthode de Réflectométrie Résolue en Temps (RRT)

2.4.4.1 Revue de la méthode

La méthode de réflectométrie résolue en temps (RRT) a été utilisée en premier dans les procédés laser par Auston en 1970 [13] pour l'étude de la recristallisation du Si. Par la suite, cette méthode est utilisée pour étudier les propriétés optiques dans les S-Cs et les super-réseaux type Si-Ge dans les travaux de Gellison et al. [14] ; ainsi que le contrôle de la température dans des métaux nobles [15] et également le contrôle de la profondeur de dopage dans le Si par Boulmer et al. Dans le cas des CMC, la transition de phase liquide-solide et la durée de fusion sont déterminées par cette méthode après l'irradiation laser (532 nm, 7 ns) [16]. L'historique de cette technique a été retracé dans la figure 2.5 [8].

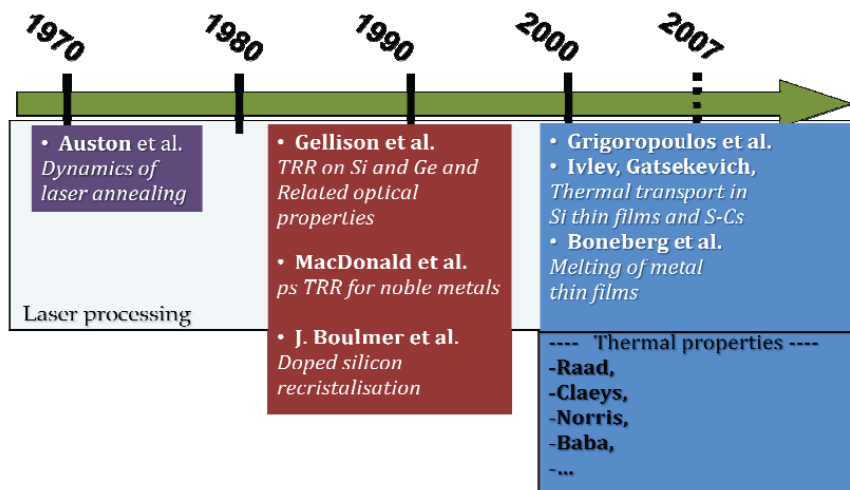


Figure 2.5 Historique de l'utilisation de la Réflectivité Résolue en Temps (RRT) depuis 1970 par Auston jusqu'en 2007 [8].

Cette méthode permet de suivre et de caractériser des phénomènes physiques en temps réel dans le processus de l'irradiation laser. Cette méthode est également appelée 'pompe–

sonde'. En effet, un faisceau laser pompe va chauffer la face avant de l'échantillon. Un second laser continu est utilisé pour sonder les variations de la réflectivité de la surface de la face avant comme sur la figure 2.6a.

Ces variations sont détectées par une photodiode rapide. Le signal délivré par cette photodiode est proportionnel aux variations de température de la surface, étant donné que la réflectivité surface dépend de la température [17,18]. La relation entre la réflectivité R de surface et la température T est proposée par exemple dans les travaux de Grauby et al. [19] :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \cdot \Delta T = \kappa \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

où κ est appelé le coefficient de thermoréfectance qui dépend de la nature de l'échantillon. Cette méthode permet la détermination des propriétés thermophysiques comme la diffusivité et la conductivité thermiques [20].

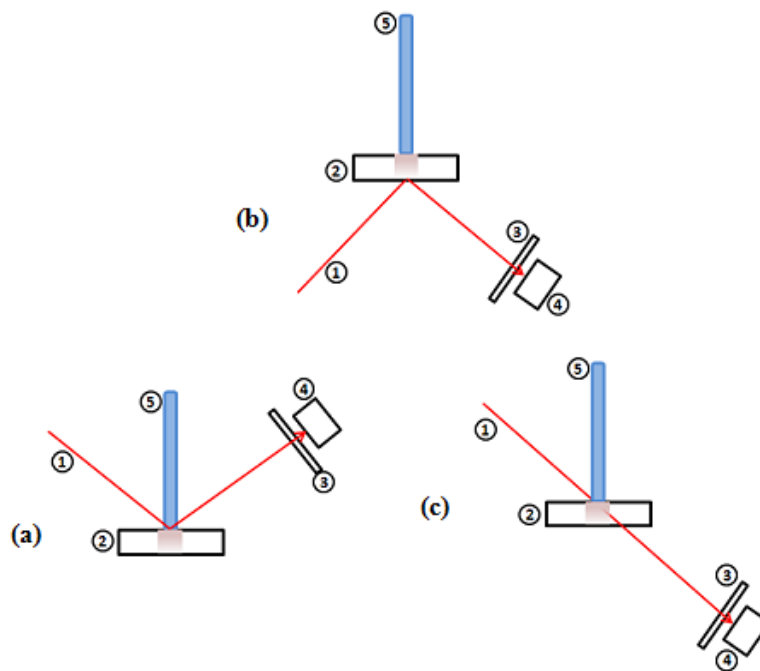


Figure 2.6 Vue schématique des variantes de la méthode de réflectométrie résolue en temps en face avant (a), en face arrière (b) et en transmission (c). 1) faisceau du laser sonde, 2) échantillon, 3) filtre interférentiel, 4) photodiode, 5) faisceau du laser pompe [8].

Plusieurs combinaisons sont possibles quant à l'utilisation de la RRT : le faisceau laser sonde peut être orienté vers la face arrière tandis que le faisceau laser pompe chauffe la face avant (figure 2.6b). Cette disposition est principalement utilisée pour des échantillons massifs

[21]. Cette méthode a été utilisée pour la détermination de la résistance thermique de contact de couches minces de molybdène [22].

Une troisième combinaison est possible pour une caractérisation par RRT, appelée RRT par transmission [23] comme sur la figure 2.6c. Cette technique peut être employée évidemment pour des échantillons transparents.

Pour les trois combinaisons de la RRT sont également appelées les mesures en temps réel (cela dépend du temps de la réponse des photodiodes), qui peuvent fournir un signal de l'évolution temporelle complète en un emplacement d'échantillon unique à l'aide d'une exposition de l'impulsion laser unique. Les faisceaux laser pompe et les faisceaux laser sonde dans cette méthode sont complètement indépendants. Les détecteurs utilisés sont, soit des photodiodes rapides, soit des caméras à balayage, en fonction de la fenêtre de temps souhaité et de la résolution temporelle.

De plus, une autre combinaison est possible pour une caractérisation par RRT, celle-ci est appelée « technique pompe – sonde » ou parfois « réflectométrie/microscopie » résolue en temps [24] comme illustrée sur la figure 2.7. Cette technique a déjà été utilisée dans l'étude des transitions de phase (fusion, resolidification, ablation) induites par laser femtoseconde sur des semi-conducteurs tels que le carbone (C) [25], le silicium (Si) [26, 27], le matériau composé III-V de gallium arséniure (GaAs) [28, 29].

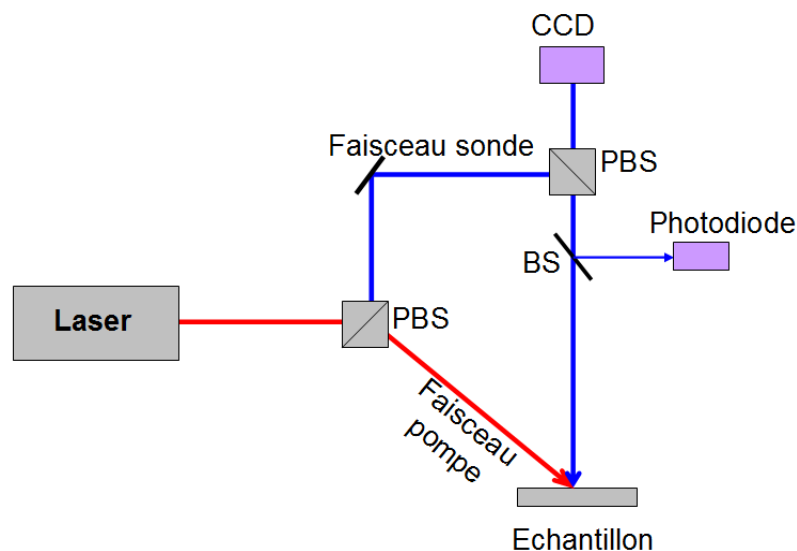


Figure 2.7 Schémas de la méthode de la réflectométrie – microscopie résolue en temps.

Abréviations: PBS (Polarizing Beam Splitter); BS (Beam splitter); caméra CCD.

Dans cette méthode, les faisceaux lasers pompe et les faisceaux lasers sonde sont dépendants. Une petite partie du faisceau laser pompe est utilisée pour sonder les variations de

la réflectivité de la surface d'un échantillon. Les détecteurs utilisés sont également des photodiodes rapides et/ou caméras à balayage. Dans cette technique, chaque tir laser fournit un seul point de données sur l'axe du temps. Et en effectuant plusieurs mesures, on peut reconstruire l'évolution temporelle du signal. Due aux limites pratiques de l'utilisation des lignes à retard optiques, cette technique a été généralement utilisée pour des retards allant jusqu'à quelques microsecondes, alors que les processus de solidification typiques peuvent se produire sur des échelles de temps plus longues.

2.4.4.2 Montage de la méthode RRT

Dans notre expérimentation, la méthode RRT utilisée est schématisée sur la figure 2.8. Le laser pompe utilisé va chauffer la face avant de l'échantillon avec un angle d'incidence de 0° par rapport à la direction perpendiculaire à la surface.

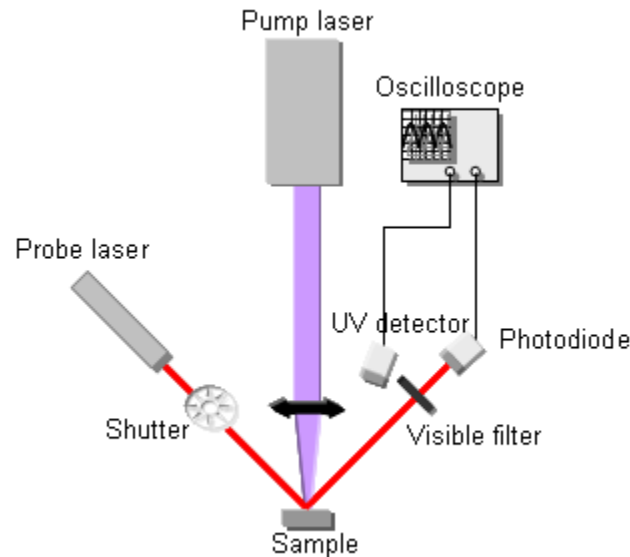


Figure 2.8 Configuration schématique pour la méthode RRT

Un ou deux faisceaux laser sonde sont envoyés à l'intérieur du point d'impact du laser pompe sur l'échantillon avec un angle d'incidence de 30° par rapport à la normale de la surface (figure 2.9). Les deux lasers sondes utilisés sont un laser He-Ne émettant à 633nm et un laser He-Cd émettant à 442 nm et 335 nm. La taille de ces faisceaux lasers sonde est plus petite que celle du laser pompe (environ 0,5 – 0,8 mm de diamètre). On utilise deux lasers sondes différents dans le but de sonder des profondeurs différentes dans le matériau (par exemple, la profondeur optique sur cuivre vaut 14 nm à 325 nm et 15 nm à 633 nm). La réflexion spéculaire du laser sonde à la surface de l'échantillon est focalisée par une lentille sur une photodiode rapide. Quelques spécifications des lasers sondes sont montrées dans le tableau 2.5.

Afin de ne considérer que la réflexion du laser sonde utilisée à la surface de l'échantillon, on place devant la photodiode un filtre interférentiel passe-bande centré sur la longueur d'onde du laser sonde. Cette photodiode est ensuite connectée à un oscilloscope dont l'impédance d'entrée est réglée sur 50 Ω . La bande passante de ce système de détection est de 500 MHz dans le cas d'impulsions ns. Le signal de réflectivité est enregistré après chaque tir laser.

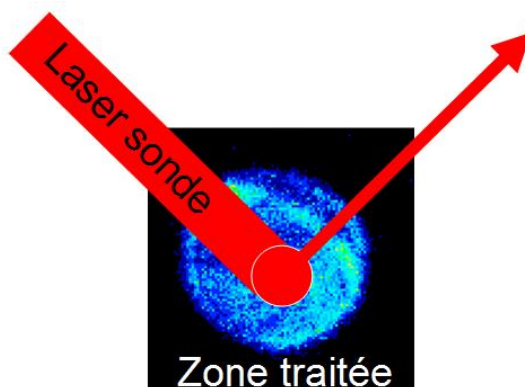


Figure 2.9 Rapport en taille du faisceau laser sonde et de la zone à traiter.

Dans le but de déterminer la valeur de réflectivité de surface d'un échantillon, un étalonnage est nécessaire. Nous mesurons la réflectivité sur la surface d'échantillon non traitée. Cette valeur est considérée comme référence de la réflexion totale pour estimer la valeur de tension de sortie pour une réflectivité de surface de 100%. En supposant une variation linéaire de la tension de sortie en fonction de la réflectivité de la surface, nous pouvons alors estimer la valeur de la réflectivité d'un échantillon.

Laser sonde	Référence	Longueur d'onde (nm)	Puissance (mW)	Diamètre spot (mm)
He - Ne	25-LHP-151-230	633	15	0,6
He -Cd	45-LRM-810-230	442	150	0,7 -0,8
		325	150	0,5 – 0,6

Tableau 2.5 Deux lasers sondes utilisés dans notre travail.

2.4.4.3 La sélection du laser sonde

Le laser pulsé chauffe l'échantillon et induit des transitions de phase, ou des changements morphologiques sur la surface. Un faisceau laser avec une puissance faible sonde

simultanément ces changements durant le chauffage. La réflectivité du faisceau sonde est influencée par de nombreux paramètres tels que les paramètres du laser pompe (la forme, l'intensité, ...), les paramètres du laser sonde (la longueur d'onde, la puissance,...) et l'état de surface du matériau. Dans cette partie, nous aborderons les influences du laser sonde.

Tous les faisceaux laser continus ou quasi-continus à faible puissance peuvent être utilisés comme lasers sondes. L'impulsion laser quasi - continue doit être d'au-moins un ordre de grandeur plus importante que les impulsions laser pompe. Le plus répandu des lasers sondes est le laser rouge He-Ne. Toutes les longueurs d'ondes accessibles peuvent être également employées pour sonder plus ou moins en profondeur. Le facteur principal de la sélection de la longueur d'onde du faisceau laser de sonde est la faible absorption de cette longueur d'onde par le matériau examiné [30]. De plus, la stabilité thermique et la puissance de sortie du laser sonde sont également importantes dans les processus d'enregistrement de signal réflectivité. Nous avons en effet constaté la dérive en puissance des lasers sondes (He-Ne, Cd-He, diode lasers) sur les premières heures d'utilisation. Cette dérive de la puissance a été reportée dans de nombreux travaux notamment ceux de Chil et al. Lors de l'inspection des transformations de phase sur des couches minces [31], la densité de puissance de crête du laser He-Ne est instable au cours des trente premières minutes (figure 2.10). Après l'échauffement initial, l'intensité de sortie de laser He-Ne reste stabilisée pendant plusieurs heures. Ainsi, le laser sonde doit être allumé au moins 30 minutes avant le début de la mesure.

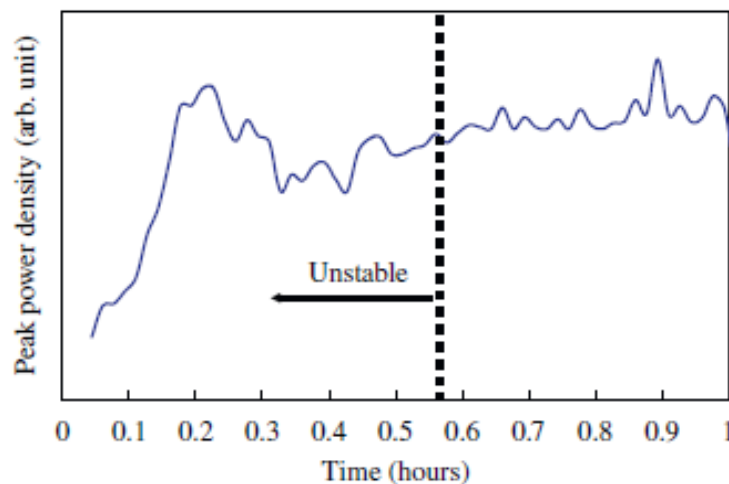


Figure 2.10 Densité de puissance de crête de laser He-Ne instable au cours des trente premières minutes [31]

Par ailleurs, l'effet de l'angle de laser sonde sur le système d'inspection optique résolu en temps est également étudié. Avec l'étude de Chil [32], il est constaté que la détermination de la

durée de fusion sur a-Si/SiO₂/verre induit par un laser Excimer est indépendante de l'angle du laser sonde.

2.4.4.3 Dynamique des changements de phase induite par laser ns

Nous utilisons la méthode RRT pour étudier les changements de phase sur la surface de l'échantillon pendant et après l'irradiation laser nanoseconde. Comme la valeur de coefficient de réflectivité de métal est très haute dans la bande de rouge et infrarouge (IR) [33], nous utilisons donc le laser continue He – Ne à 632 nm pour sonder. La réflexion spéculaire du laser sonde à la surface de l'échantillon est déterminée avec la photodiode Hamamatsu.

La variation du signal réfléchi du laser sonde dépend de la température et des changements de phase de la surface de l'échantillon. Dans le cas du silicium cristallin, elle passe d'une valeur R_s (réflectivité de la phase solide) à une valeur R_l (réflectivité de la phase liquide). R_l reste à peu près constant pendant de la durée de la fusion t_m . Après resolidification, si la couche obtenue est monocristalline, les valeurs R_l et R_s sont similaires. En ce qui concerne les métaux, le changement de réflectivité est négatif, mais la description reste la même (Figure 2.11).

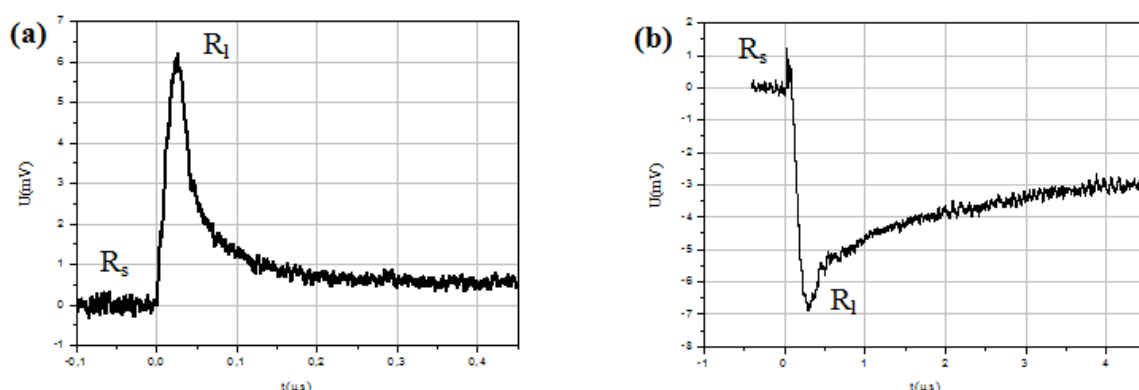


Figure 2.11 Signaux RRT sur (a) silicium et (b) Cu/verre induits par impulsion laser nanoseconde.

Par ailleurs, l'augmentation de la fluence laser pompe au voisinage du seuil de fusion/ébullition, par exemple lorsque la fluence d'un laser excimère est d'environ de 1 J/cm² [34], le plasma induit s'étend considérablement pour écranter le faisceau incident He-Ne. Une chute de la valeur de réflectivité obtenue (figure 2.12(b)) est donc suivie d'un temps de relaxation de l'ordre de plusieurs centaines de microsecondes (100 μs) par rapport au cas de fluence faible (100 ns) (figure 2.12(a)).

Dans notre expérience, les signaux RRT obtenus sur les CMC (dans le chapitre 4) sont légèrement négatifs à ablation laser douce où des fluences inférieures du seuil d'ébullition pour éviter le phénomène d'écrantage du faisceau sonde.

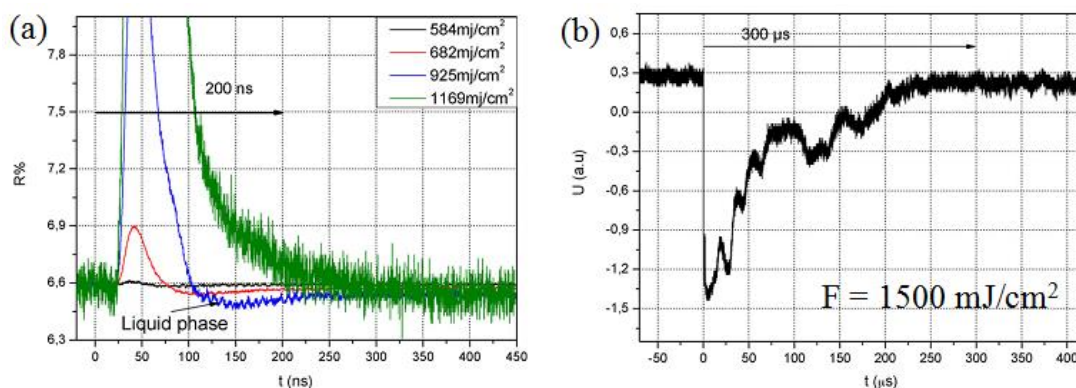


Figure 2.12 Variations temporelles de la réflectivité de surface du titane après un tir laser dont les fluences sont (a) inférieures et (b) supérieures à 1 J/cm^2 .

2.4.5 Caractérisation ex situ des échantillons

Microscopie optique (MO)

L'utilisation du microscope optique est une méthode préliminaire de caractérisation, réalisée après chaque expérience d'irradiation des échantillons par le laser ns et pico. Cet instrument utilisé est un microscope optique Euromex ME-2665, équipé d'une caméra numérique couleurs CAMIRIS 1.3MP. Le microscope utilisé permet un grossissement allant de $\times 50$ jusqu'à $\times 1000$. Il donne un accès rapide et immédiat aux différents impacts. Il permet ainsi de sélectionner les résultats intéressants, pour pouvoir les analyser à l'aide d'un MEB avec une grande résolution, dont le but est alors d'obtenir des résultats exploitables à l'échelle nanométrique.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB utilisé au GREMI est de type 'SEM : Zeiss Supra 40'. Il utilise des électrons plutôt que la lumière (des photons) pour former une image qui représente la morphologie de la surface. Le principe de fonctionnement du MEB est l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser, qui est présenté dans l'annexe B2.

Au cours de notre expérience, le MEB permet de déterminer la précision de la dimension de l'ablation laser et la période des nanostructures à l'échelle nanométrique. La majorité des

images a été obtenue avec une tension de 3 kV et des grossissements allant de 10000 à 100 000 fois.

Mais il s'avère que ces techniques d'analyse ne sont pas capables de mesurer l'amplitude des LIPSS avec une précision satisfaisante. Pour cela, nous utiliserons l'AFM.

Microscopie à force atomique (AFM)

Les images topographiques obtenues dans le cadre de notre étude sont réalisées par l'AFM au laboratoire CRMD (Centre de Recherche sur la Matière Divisée). Le principe de fonctionnement du AFM est présenté dans l'annexe B3. Cette technique permet de déterminer l'amplitude des nanostructures ainsi que la profondeur d'ablation du spot d'irradiation.

Parmi les limitations que présente cette technique, l'usure rapide de la pointe est sans doute la plus gênante et le temps de mesure relativement long (10 à 30 minutes).

Microscopie électronique en transmission (TEM)

Après avoir déterminé la position et les propriétés (période et amplitude) des nanostructures avec l'aide d'un MEB et d'un AFM, la structure interne de ces nanostructures sont analysées par un TEM, CM20 Philips opérant à 200 kV et équipé d'un filament Lab6 au Centre de Microscopie Electronique – Université Orléans.

Le tableau 2.6 montre les avantages et les limites des divers appareils de caractérisation des surfaces de notre échantillon avant et après l'irradiation.

Méthodes	Avantages	Limites
MO	- Utilisation très rapide et facile. - Permet d'observer tous les impacts laser.	- Grossissement limité (1000 fois), ne permettant pas l'observation des détails des LIPSS (période et amplitude).
MEB	- Grandissement jusqu'à 100000, permettant une observation des détails. - Mesure de la période des nanostructures.	- Mise sous vide des échantillons. - Il faut s'assurer que l'échantillon soit de nature à supporter le bombardement électronique.
AFM	- Résolution nanométrique en amplitude. - Mesure de la période et l'amplitude des nanostructures.	- Besoin d'un opérateur bien formé. - Temps de mesure relativement long (10 à 30 minutes). - Usure rapide de la pointe.
TEM	- Mesure de la structure interne des nanostructures.	- Besoin d'un opérateur bien formé. - Temps de mesure relativement long (1 à 15 heures).

Tableau 2.6 Récapitulatif présentant les différents avantages et les limites des méthodes d'analyse « ex situ ».

2.5 Dispositif optique pour l'étude expérimentale de la formation des LIPSS

Le dispositif expérimental optique mis en place pour l'étude de la formation des LIPSS est présenté sur la figure 2.13. Le laser Nd : YAG émet à une longueur d'onde de 1064 nm avec une énergie et une fréquence maximales. Nous utilisons un générateur harmonique quadruple pour accéder à une longueur d'onde de 266 nm. Il est bien connu que la stabilité du laser est de meilleure qualité à plus haute énergie (l'instabilité est inférieure à 5 % pour les lasers à l'état solide [35]. Nous avons donc utilisé l'énergie de sortie maximale de respectivement 20 mJ et 60 mJ pour les lasers ps et ns. Pour contrôler la puissance laser sans la modification de la polarisation, des filtres (UG5) ont été utilisés dans cette expérimentation. Ces filtres, d'un diamètre de 25.4 mm, permettent d'avoir une large gamme de densités optiques d'épaisseur variant de 1.0 à 3.0 mm. Ils sont fabriqués avec des revêtements métalliques Inconel déposés

sur un substrat de verre. Nous utilisons également une lame demi-onde et un polariseur pour la diminution de la puissance laser et la détermination de l'orientation des LIPSS dans des centaines d'expériences. Le réglage du nombre de tirs laser est piloté par un obturateur mécanique (Shutter Driver–VCM–D1 Vincent Associates), placé avant la lentille. Un élargisseur de faisceau (Edmund optics Zoom Beam Expander 1-8X, Output Clear Aperture 32 mm, UV) a été utilisé pour réduire l'angle de divergence du faisceau laser. En combinant cet élargisseur de faisceau et une lentille (UV Fused Silica : Plano-Convex Lense, dont la focale est de 75 mm), un diamètre de spot laser d'environ 80 μm a été obtenu dans le plan focal de la lentille.

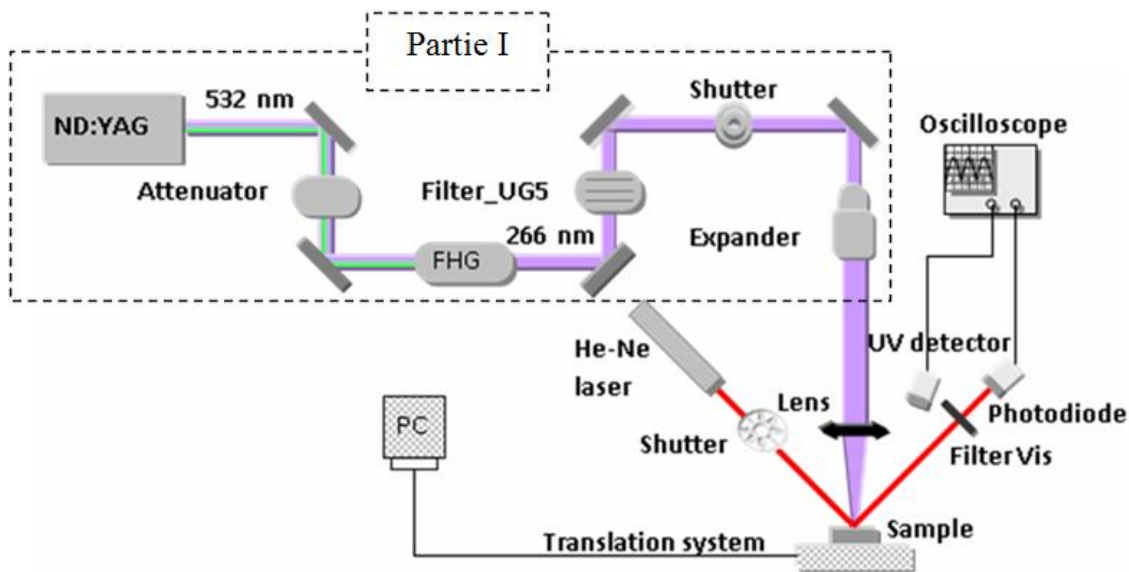


Figure 2.13 *Système optique utilisé au cours de notre expérience.*

Après le réglage des différents composants optiques et l'optimisation de la source laser à 266 nm avec une fréquence de tir de 1 Hz, le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon posé sur un système de translation (platine de translation XY) géré par un programme informatique. Ce programme permet de contrôler la position de notre impact sur l'échantillon. De plus, dans ce dispositif sont intégrés les lasers sondes et les photodétecteurs pour réaliser simultanément les mesures par la méthode RRT. Un détecteur UV contribue à déclencher l'acquisition des signaux électriques sur l'oscilloscope numérique pour le contrôle des impulsions laser pompe et la caractérisation in situ par les lasers sondes. Le dispositif expérimental dans notre travail est présenté dans l'annexe B4.

2.6 Calcul de la fluence laser

Un paramètre important en ablation laser est la fluence F qui est l'énergie lumineuse E (le nombre total de photons $h\nu$) par unité de surface irradiée S . Elle se mesure en J/cm^2 grâce à l'utilisation d'un Joulemètre ou éventuellement un Wattmètre. La formule générique pour la fluence est :

$$F = \frac{E}{S} \quad (2.2)$$

En ablation laser, les valeurs de la fluence au niveau de la cible s'étendent de la centaine de mJ/cm^2 à plusieurs dizaines de J/cm^2 [36]. La fluence peut être contrôlée, soit en augmentant la puissance du laser, soit en concentrant le faisceau avec une lentille de focalisation.

Dans notre cas, le faisceau sortant du laser est quasiment circulaire de diamètre 9 mm et la distribution en énergie est quasiment gaussienne (mode TEM 00). Selon Liu [37], dans l'approximation gaussienne, la fluence n'est pas constante mais dépend de la distance r au centre du faisceau et s'écrit :

$$F(r) = F_{\text{crête}} e^{-2 \frac{\pi r^2}{\pi \omega^2}} \quad (2.3)$$

où $F_{\text{crête}}$ est la fluence au centre du faisceau, ω est le rayon du faisceau. Si la fluence laser F dépasse sa fluence seuil $F_{\text{th}(\text{crête})}$, le matériau est ablaté (figure 2.14). Nous pouvons donc définir la surface ablatée S_{th} ainsi que son rayon r_{th} comme l'expression suivante :

$$F_{\text{th}(\text{crête})} = F_{\text{crête}} e^{-2 \frac{\pi r_{\text{th}}^2}{\pi \omega^2}} = F_{\text{crête}} e^{-2 \frac{S_{\text{th}}}{S}} \quad (2.4)$$

Nous pouvons encore écrire :

$$S_{\text{th}} = \frac{S}{2} [\ln F_{\text{crête}} - \ln F_{\text{th}(\text{crête})}] \quad (2.5)$$

La valeur crête d'une grandeur gaussienne étant le double de sa valeur moyenne (F), et la proportion des énergies d'impulsion remplace la proportion de fluence dans l'équation (2.5) :

$$S_{\text{th}} = \frac{S}{2} [\ln F - \ln F_{\text{th}}] = \frac{S}{2} [\ln E - \ln E_{\text{th}}] \quad (2.6)$$

avec S_{th} est l'énergie minimum pour ablater le matériau.

$F_{\text{th}} = \frac{E_{\text{th}}}{S}$ est la fluence seuil moyenne.

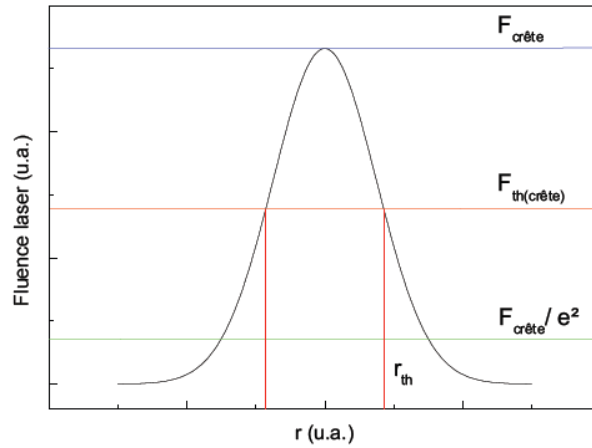


Figure 2.14 Distribution radiale de la fluence.

Ainsi, nous avons une relation linéaire entre la surface ablatée et le logarithme de l'énergie. A partir de l'expression 2.6, la surface du faisceau est égale au double de la pente de la droite $S_{th} = f(\ln E)$. L'énergie et la fluence seuil peuvent déterminer par extrapolation, une surface ablatée nulle. La figure 2.15 montre un exemple d'évaluation de la taille du spot laser sur une cible CMC sur un substrat de silicium. A titre d'exemple, la pente de courbe obtenue est égale à $S/2 = 3164$. Cela conduit à une surface de spot laser de $6328 \mu\text{m}^2$ et donc un seuil d'ablation de 170 mJ/cm^2 .

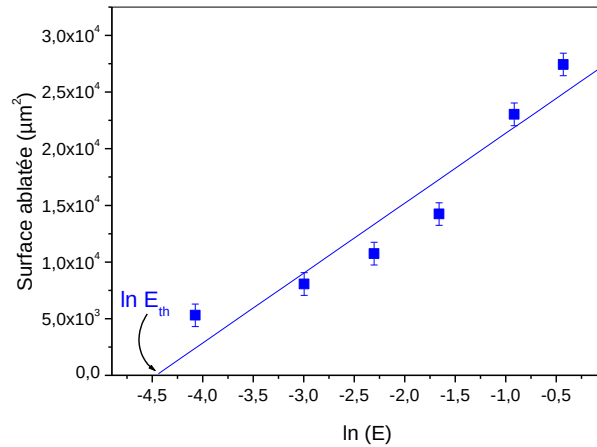


Figure 2.15 Exemple de l'évolution de la surface ablatée en fonction du logarithme normal de l'énergie pour une cible CMC sur substrat de Si.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu la description détaillée des principaux dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de cette thèse. Nous avons présenté les propriétés physiques ainsi que la technique de fabrication des CMC sur les substrats du silicium et du verre par plasma magnétron en obtenant des qualités satisfaisantes pour réaliser nos expériences d'ablation laser. Nous avons également abordé en détail l'ensemble du dispositif expérimental que nous avons conçu et réalisé pour obtenir à la fois des zones irradiées avec nanostructurations de la surface, et des signaux RRT et UV pour contrôler les procédés lasers en régime nanoseconde et picoseconde. Par ailleurs nous avons présenté les méthodes ex situ et les outils mathématiques pour l'analyse des résultats. Dans les chapitres suivants nous présenterons les résultats relatifs à la formation des nanostructures, obtenus dans le cadre de cette thèse.

Références

- [1] V. V. Jain, *Microstructure and properties of copper thin films on silicon substrates*, M. S. dissertation, Texas A&M University (2007).
- [2] Thi Trang Dai Huynh, Agnès Petit, Cecile Pichard, Eliane Amin Chalhoub, Nadjib Semmar, “*In-situ and ex-situ ripples formation on copper thin film induced by nano and picosecond pulsed lasers*”, AIP Conf. Proc. 1464 (2012) 158-168.
- [3] Wikipedia, Cuivre, Dernière modification de cette page le 2 avril 2014 <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>.
- [4] Chemical Element Copper - (Cu) on site the FileTheData, @ 2014 FindTheBest.com, Inc. All Rights Reserved; <http://chemical-elements.findthedata.org/q/24/1864/What-are-the-physical-properties-for-the-chemical-element-Copper>.
- [5] M. Baille, J. C. Laury, A. Baille, *Influence du matériau de couverture sur les échanges énergétiques d'une serre : étude comparative verre normal-verre à faible émissivité, influence sur le microclimat intérieur*. Agronomie 3 (1983) 203_206.
- [6] GoodFellow - Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Production, Informations matériau Silicium (Si), <http://www.goodfellow.com/F/Silicium.html>.
- [7] A. Oron, S. H. Davis and S. G. Bankoff, *Long-scale evolution of thin liquid films*. Rev. Mod. Phys. 69 (1997) 931.
- [8] M. Darif, *Etude de la recristallisation du silicium par procédé laser nanoseconde pour la formation et le contrôle des jonctions ultraminesces*, Ph.D thesis, Université d'Orléans (2011).
- [9] Brown, Theodore, Eugene Lemay Jr. and Bruce Bursten *Chemistry: The Central Science*. Upper Saddle River, NJ. Prentice Hall 2000: Page 884.
- [10] E.Rezugina, A.L.Thomann, H.Hidalgo, P.Brault, V.Dolique, Y.Tessier, *Ni-YSZ films deposited by reactive magnetron sputtering for SOFC applications*, Surface and Coating Technology, 204 (2010) 2376-2380.
- [11] Yariv, Amnon (1989). *Quantum Electronics* (3rd ed.). Wiley. pp. 208–211. ISBN 0-471-60997-8.
- [12] E. Amin Chalhoub, *Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réfectométrie rapide*, Ph.D thesis, Université d'Orléans (2010).

- [13] D. H. Auston, C. M. Surko, T. N. C. Venkatesan, R. E. Slusher, and J. A. Golovchenko, *Time resolved reflectivity of ionimplanted silicon during laser annealing*, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 437.
- [14] G. Gellison, D. Lowndes, D. Mashburn, R. Wood, *Time resolved reflectivity measurements on silicon and germanium using a pulsed excimer KrF laser heating*, Physical Review B 34 (1986) 4.
- [15] C. A. MacDonald, A. M. Malvezzi, F. Spaepen, *Picosecond time – resolved measurements of crystallization in noble metals*, J. Appl. Phys., 65, 1 (1988) 129-136.
- [16] J. Boneberg, J. Bischof, P. Leiderer, *Nanosecond time-resolved reflectivity determination of the melting of metals upon pulsed laser annealing*, Optics communications 174 (2000) 145-149.
- [17] J. C. Francois, G. Chassain, P. Gravier, R. Pierrisnard, M. Sigrist, *Evolution avec la température de la réflectivité, de l'indice complexe et de la sélectivité spectrale du nitrure de zirconium*, Optics Communications 57, (1986) 59_63.
- [18] R. Abid, F. Miserey, F.F. Mezroua, *Effet de la température sur la réflectivité du silicium oxydé : détermination expérimentale de la sensibilité relative*, Journal de physique. III 6, (1996) 279-300.
- [19] S. Grauby et al. *Comparison of thermoreflectance and scanning thermal microscopy for microelectronic device temperature variation imaging: Calibration and resolution issues*. Microelectronics Reliability 48 (2008) 204 – 211.
- [20] J. L. Battaglia, A. Kusiak, C. Rossignol, N. Chigarev, *Thermal diffusivity of a metallic thin layer using the time-domain thermo reflectance technique*, Journal of Physics: Conference Series 92 (2007) 012083.
- [21] G. Gellison, D. Lowndes, D. Mashburn, R. Wood, *Time resolved reflectivity measurements on silicon and germanium using a pulsed excimer KrF laser heating*, Physical Review B 34, 4 (1986).
- [22] Y. Shimizu, J. Ishii, T. Baba, *Reflectance thermometry for microscale metal thin films*, Jpn. J. Appl. Phys 46, (2007) 3117_3119.
- [23] C. P. Grigoropoulos, S. Moon, M. Lee, M. Hatano, K. Suzuki, *Thermal transport in melting and recrystallisation of amorphous and polycrystalline Si thin films*, Applied Physics A. Materials Science & Processing (1999) S295 – S298.
- [24] J. Bonse, G. Bachelier, J. Siegel, J. Solis, *Time- and space-resolved dynamics of melting, ablation, and solidification phenomena induced by femtosecond laser pulses in germanium*, Physical review B 74 (2006) 134106.

- [25] B. Rethfeld, V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, S. I. Anisimov, and D. von der Linde, *Dynamics of ultrashort pulse-laser ablation: equation of state considerations*, Proc. SPIE 72 (2002) 4760.
- [26] Sokolowski-Tinten, S. Kudryashov, V. Temnov, J. Bialkowski, M. Boing, D. von der Linde, A. Cavalleri, H. O. Jeschke, M. E. Garcia, and K. H. Bennemann, *Ultrafast Phenomena XII*, Springer Series in Chemical Physics 66 _Springer Verlag, Heidelberg, (2000).
- [27] C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, *Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface*, J. Opt. Soc. Am. B 2 (1985) 595.
- [28] D. Von der Linde and K. Sokolowski-Tinten, *The physical mechanisms of short-pulse laser ablation*, Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) 1-10.
- [29] V. V. Temnov, *Ultrafast laser-induced phenomena in solids studied by time-resolved interferometry*, Ph.D. thesis, University of Duisburg-Essen, Germany, 2004.
- [30] E. gatskevich, G. Ivlev, P. Prikryl, *Pulsed laser-induced phase transformations in CdTe single crystals*, 248 (2005), 259-263.
- [31] Chii – Chyuan Kuo, *Evaluation of probe lasers employed in optical diagnostics for phase transformation of thin films during excimer laser crystallization*, Optics and Lasers in Engineering 46 (2008) 440–445.
- [32] Chil-Chyuan Kuo, *Effects of angle of probe laser and pinhole diameter on the time-resolved optical inspection system*, Optik 122 (2011) 1799– 1803.
- [33] C. V. Shank, D. H. Auston, E. P. Ippen, O. Teschke, *Picosecond time resolved reflectivity of direct gap semiconductors*, Solid State Commun, 29 (1978) 567.
- [34] N. Semmar, M. Tebib, J. Tesar, N. N. Puscas, E. Amin-Chalhoub, *Direct observation of phase transitions by time – resolved pyro/reflectometry of KrF laser – irradiated metal oxides and metals*, Applied Surface Science 255 (2009) 5549 – 5552.
- [35] N.Semmar, J.Martan, O.Cibulka, E.LeMenn, C.Boulmer-Leborgne, *Coupled photo-thermal and time resolved reflectivity methods to original investigation of laser/material nanosecond interaction*, Proc. SPIE 6261 (2006) 626123.
- [36] S. Rives, *Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt ; Synthèse d'agrégats métalliques par ablation laser sous liquide et leur caractérisation*, Ph.D Thesis, Université de Limoges (2007).
- [37] J. M. Liu, *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, Optics Letters 7, 196 (1982).

Chapitre 3 : Modification de la morphologie de surface des CMC sous l'effet de tirs laser multiples

3.1 Introduction

Après une revue détaillée des phénomènes physiques qui peuvent apparaître dans le processus d'interaction laser – matière, ainsi que la mise en œuvre du dispositif expérimental présenté dans les chapitres précédents, nous allons nous intéresser aux modifications des morphologies de surface des CMC induites par les lasers nanoseconde et picoseconde. La synthèse des résultats obtenus dans ce chapitre sera organisée en fonction de la fluence, du nombre de tir laser et enfin de la nature des substrats (silicium et verre). Ainsi, au cours de ce chapitre nous aborderons successivement :

- Les modifications de la morphologie de surface avec l'effet de la durée d'impulsion laser. En particulier nous comparerons les effets d'échelle (nanoseconde et picoseconde), et nous montrons les limites de cette interaction sur les couches minces métalliques notamment en terme d'endommagement et de décollement des couches.
- La détermination du seuil d'ablation et du coefficient d'incubation sur la surface des CMC sous l'irradiation laser picoseconde, difficile à réaliser avec le laser nanoseconde.
- Les modifications de la morphologie de surface avec l'effet de la taille du spot laser toujours en régime picoseconde.

3.2 Procédures expérimentales

Dans ce travail, nous effectuons une étude comparative des modifications de morphologie de la surface de la couche mince de cuivre (CMC) induites par deux lasers ns et ps. Le montage de notre expérience est présenté sur la figure 2.13 du chapitre 2. Les nanostructures sur la surface de CMC sont étudiées à la fluence laser de 20 à 500 mJ/cm² et le nombre de tirs de 1 à 10000 avec l'influence de la taille du spot laser irradiation. De plus, l'effet de l'épaisseur de CMC et de substrat sur la formation des LIPSS est également étudié. Les paramètres du faisceau laser et d'échantillon qui influencent la morphologie des surfaces des CMC sont indiqués dans le tableau 3.1. Avant toute irradiation, la surface de nos échantillons est nettoyée permettant de minimiser l'effet des défauts de surface. Après une série d'irradiation des échantillons, nous examinons nos impacts grâce aux différentes techniques de caractérisation (MO, MEB, AFM,

MET présentés dans le chapitre 2). Ces techniques nous ont permis d'obtenir les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

	Paramètres	
Laser Nd: YAG (266 nm, 1 Hz)	Durée d'impulsion	42 ps et 10 ns
	Fluence laser (mJ/cm ²)	20 - 500
	Nombre de tirs laser	1 - 10000
	Diamètre du spot laser (μm)	80, 400 et 1200
Echantillon (couche mince de cuivre)	Epaisseur de la couche mince (nm)	200, 500 et 1000
	Substrat	Silicium et Verre

Tableau 3.1 Conditions expérimentales pour l'étude des modifications de morphologies sur la surface de couche mince de cuivre induit par l'impulsion laser picoseconde et nanoseconde.

3.3 Effet de la durée d'impulsion

La dépendance de la durée de l'impulsion laser sur les microstructures périodiques a été étudiée dans le cas des CMC de 200, 500 et 1000 nm d'épaisseur. Cependant, nous ne présentons ici que les images MEB relatives à la couche de 1000 nm d'épaisseur. En effet les structures de plissement apparaissent de la même façon sur les couches 200 et 500 nm dans le régime nanoseconde, mais sans l'apparition (formation) des nanostructures comme dans le cas d'une CMC de 1000 nm (Figure 3.1 (c₃)). En ce qui concerne le régime picoseconde, la nanostructuration a été possible dans tous les cas d'épaisseur et les CMC à 200 et 500 nm et vont faire l'objet d'une étude plus détaillée dans les paragraphes suivants (3.4).

Pour l'irradiation laser picoseconde, des microstructures avec une période spatiale de 10 μm sont observées sur toute la surface d'irradiation du spot, comme indiqué dans la figure 3.1 (a) et (a₁). Lorsque le faisceau laser ps passe au travers d'un diaphragme, placé à l'avant de la lentille de focalisation, une figure de diffraction optique apparaît (tache d'Airy). Ces lignes, circulaires et concentriques au spot laser, sont observables en surface des échantillons. Celles-ci se superposent à un second motif, constitué de lignes parallèles : les micros-ripples. Dans le

cas d'une fluence laser de 60 mJ/cm^2 , figure 3.1 (b1), la période moyenne des micro-ripples est de $20 \mu\text{m}$.

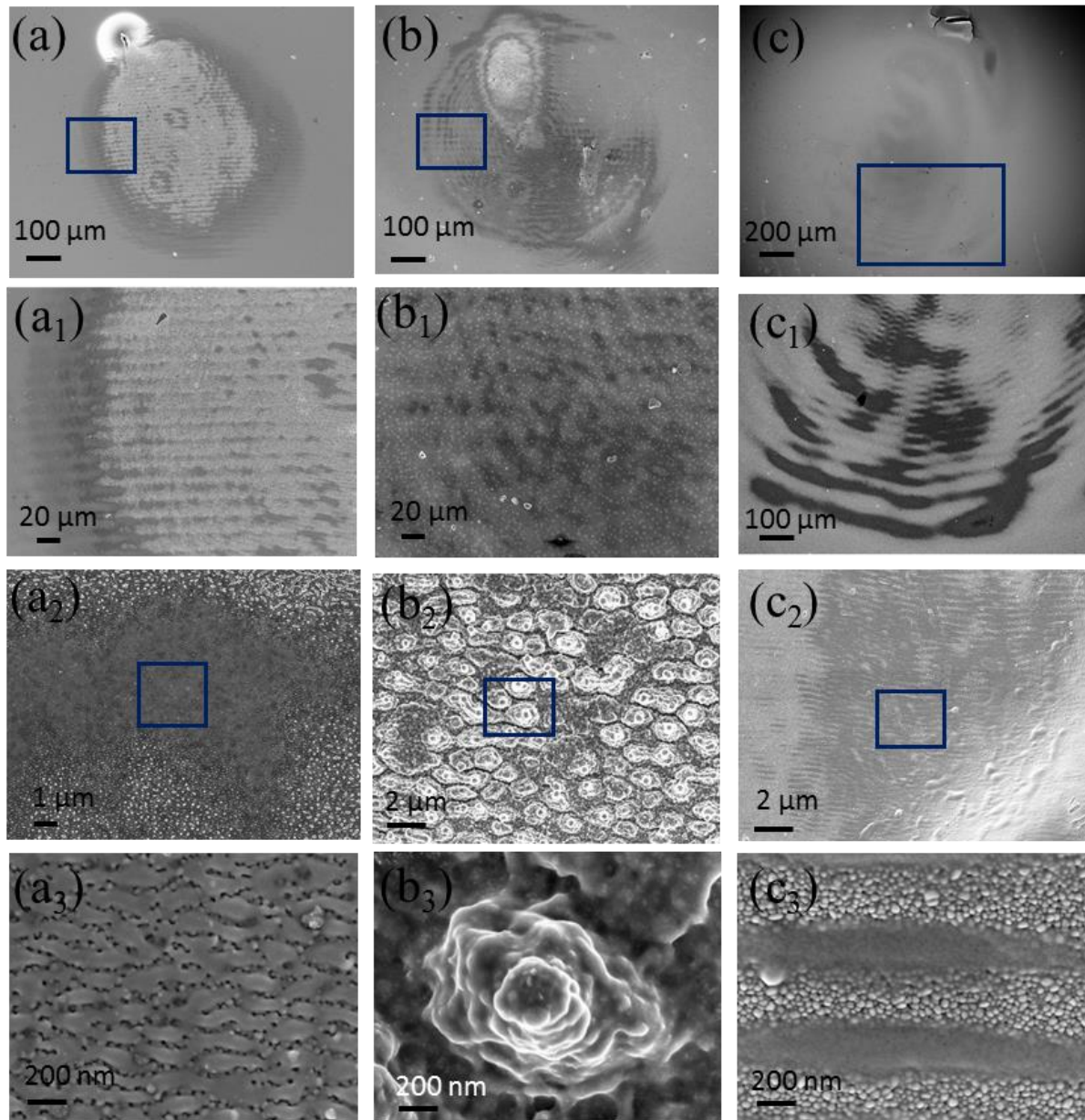


Figure 3.1 Les microstructures sur la surface de Cu (1000 nm)/Si après l'irradiation (a) laser ps (avec une taille de spot de $0,5 \text{ mm}^2$), (b) laser ps (taille de spot de 1 mm^2), (c) laser ns (avec taille de spot de 3 mm^2) à la fluence laser $F = 60 \text{ mJ/cm}^2$ et 100 mJ/cm^2 pour laser ps et ns respectivement. Les figures (a1), (b1) et (c1) montrent respectivement des images de grossissement de la zone du cadre de (a), (b) et (c). Les nanostructures des LIPSS sont présentées dans les figures (a2), (b2), (c2). Les figures (a3), (b3) et (c3) montrent des images de grossissement de la zone du cadre en (a2), (b2) et (c2), respectivement.

Dans le cas d'une irradiation laser ns, la surface irradiée présente les mêmes lignes circulaires et concentriques (figure 3.1(c) et (c₁)). Les plissements ont une période spatiale de 17 – 54 μm .

Pour ces irradiation laser ps et ns, l'observation des structures à une échelle plus fine, de l'ordre du nanomètre, laisse apparaître des nanostructures 'LIPSS' typiques, comme montré sur les figures 3.1 (a₂)-(c₂). Il s'agit de structures dites 'ripples' classiques avec des périodes spatiales de ~ 80 nm et des cônes de 800 nm de diamètre sous l'irradiation laser ps (figure 3.1 (a₃) et (b₃)). Pour le cas d'une irradiation laser ns, les 'ripples' classiques ont des périodes spatiales proches de la longueur d'onde du laser (approximativement 266nm). Par ailleurs, les microstructures et nanostructures différentes sur CMC avec l'effet de la durée d'impulsion sont complétées dans l'annexe C.

3.4 Seuil l'ablation sur CMC

3.4.1 Introduction

Le paramètre de l'épaisseur de la couche joue un rôle important pour la description du processus d'ablation. Dans le cas de l'ablation d'un matériau massif, la chaleur induite par le laser diffuse librement dans toutes les dimensions spatiales de la cible solide en fonction du coefficient de diffusion thermique (diffusivité). La longueur de diffusion de la chaleur est principalement déterminée par une variable temporelle critique, telle que la largeur d'impulsion (cf. Chapitre 1).

Les couches minces métalliques possèdent généralement des propriétés physiques qui diffèrent du même matériau à l'état massif (bulk). La diffusion de la chaleur est cependant modifiée selon l'épaisseur de la couche mince. La grandeur physique déterminante devient l'effusivité thermique qui permet d'expliquer le transfert de chaleur dans les interfaces. L'épaisseur du film peut donc affecter la répartition de la température pour une largeur d'impulsion spécifique. En particulier, si l'épaisseur du film est plus petite que la profondeur de pénétration thermique, l'influence du substrat doit être un paramètre d'étude à considérer. Dans ce travail, l'ablation sur des surfaces de CMC est donc étudiée avec deux épaisseurs différentes de couches minces sur deux substrats aux propriétés thermiques et électroniques différentes. Par rapport à la longueur de diffusion thermique attendue en régime picoseconde (quelques dizaines de nanomètre), les épaisseurs de couches choisies peuvent sembler a priori non-pertinente. Ceci est vrai, comme on le verra dans la suite de cette étude, pour les cas mono-tir ou à faible nombre de tir. Lorsque le nombre de tir augmente, l'effet d'incubation peut faire

apparaître une discrimination sur la dynamique des formations des LIPSS ainsi que sur les valeurs seuils d'ablation.

3.4.2 Conditions expérimentales

Dans de nombreux cas, le seuil d'ablation est simplement défini comme la valeur de la densité d'énergie (en mJ/cm^2) qui provoque le plus souvent une modification 'visible' ou plutôt détectable de la surface du matériau irradié.

Un procédé simple et très répandu pour déterminer le seuil d'ablation a été décrit la première fois en 1982 par Liu [1]. Par la suite, cette description de Liu a été adoptée plus largement par la communauté scientifique pour décrire également les décollements de films minces [2-4] sous l'effet par exemple du phénomène de cavitation [5]. Ce procédé consiste à générer les caractéristiques d'une seule impulsion laser à des énergies différentes (même taille du spot focal), les diamètres caractéristiques des spots sont ensuite relevés et mesurés. A l'aide de techniques de régression log-linéaires, un seuil d'ablation pertinent est déterminé.

Dans notre travail, cette technique est utilisée pour la détermination du seuil d'ablation sur la surface de CMC induite par laser picoseconde. Les équations et solutions du seuil d'ablation ont été présentées dans la section 2.6 chapitre 2. L'influence de l'épaisseur de la couche, de la nature du substrat et de l'accumulation du nombre de tir sur le seuil d'ablation a été étudiée. Le tableau 3.2 résume les différentes conditions expérimentales de cette étude.

	Paramètres	
Laser ps (266 nm, 42 ps, 1 Hz)	Energie (μJ)	17 - 650
	Nombre de tir laser	1 - 1000
Echantillon (couche mince de cuivre)	Epaisseur de la couche mince (nm)	200 et 500
	Substrat	Silicium et Verre

Tableau 3.2 Conditions expérimentales pour l'étude du seuil d'ablation sur la surface de CMC induit par l'impulsion laser picoseconde.

3.4.3 Résultats

La figure 3.2 montre l'évolution de la taille du spot d'ablation sur la surface de la CMC en fonction du logarithme de l'énergie avec deux épaisseurs différentes et sur deux substrats de silicium et verre. Le diamètre du spot d'ablation augmente à mesure de l'augmentation de l'énergie laser, qui est également observée par le MEB (figure 3.3). A partir de ces résultats, on peut déjà constater que la valeur du seuil d'ablation de la couche mince de cuivre dans le cas d'une épaisseur de 200 nm n'est pas sensiblement différente de celle d'une épaisseur de 500 nm, et ce quelque soit le substrat considéré.

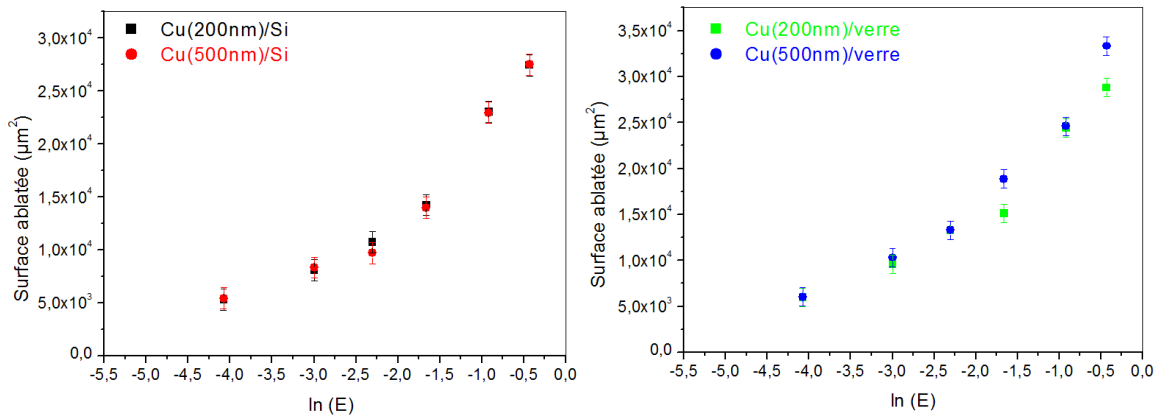


Figure.3.2 Surface ablatée en fonction du logarithme de l'énergie pour une cible de CMC sur le substrat de silicium (gauche) et verre (droit) induite par laser ps en mode mono-tir.

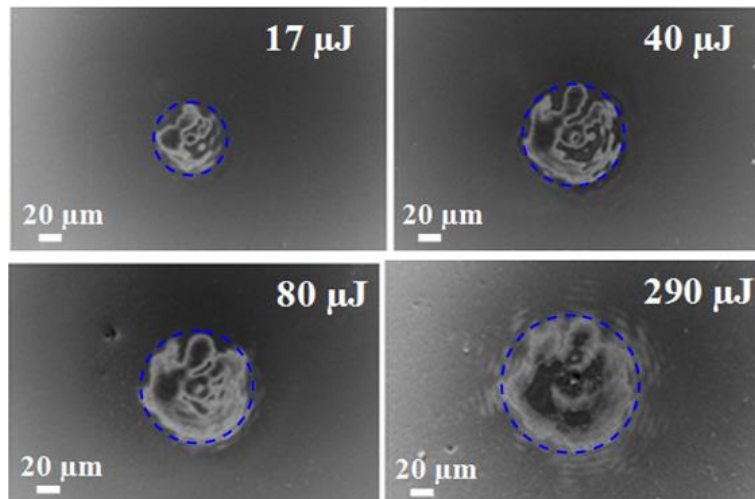


Figure 3.3 Images MEB de spot d'ablation sur Cu (500 nm)/Si sous l'irradiation laser ps à différentes énergies en mode mono-tir.

La Figure 3.4 montre une comparaison des spots d'ablation en fonction du logarithme d'énergie sur la surface de la CMC, pour deux substrats de silicium et de verre. Cette comparaison indique que pour une même énergie, la surface d'ablation du cuivre sur le substrat

de verre est légèrement plus importante que celle mesurée sur le substrat de silicium. Un lien de dépendance linéaire dans le graphique semi-log, peut être observé. Dans les deux cas, la pente de la droite est similaire. Nous avons supposé que le profil spatial du faisceau incident est dans ce cas pseudo - Gaussien. En mesurant le spot d'ablation, on peut déduire ainsi la valeur du seuil d'ablation. Plus particulièrement, le seuil de cette fluence peut être déterminé par extrapolation vers l'axe des abscisses (surface ablatée nulle). Dans le cas du substrat de silicium, le seuil de fluence est déterminé à $190 \pm 10 \text{ mJ/cm}^2$, alors que celui déterminé dans le cas du substrat de verre s'avère plus faible, à une valeur de $150 \pm 10 \text{ mJ/cm}^2$.

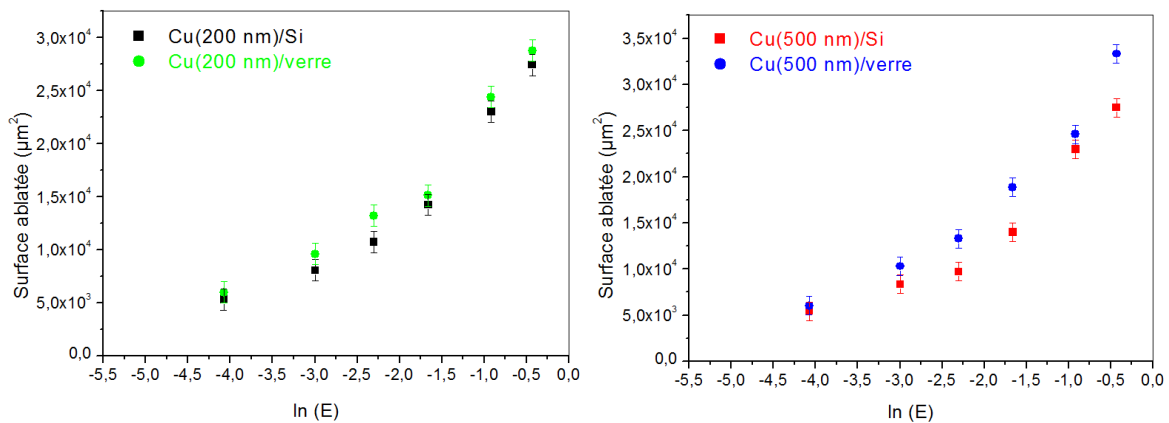


Figure 3.4 Surface ablatée en fonction du logarithme normal de l'énergie pour des CMC de 200 nm (gauche) et 500 nm (droit) sur deux substrats de silicium et verre.

En conclusion, en mode mono-tir, le seuil d'ablation sur des CMC reste pratiquement inchangé en fonction de l'épaisseur de la couche et faiblement affecté par la nature du substrat. Bien que l'onde thermique se propage sur quelques dizaines de nanomètres de la surface, la structure de la couche elle-même peut être modifiée par la nature des substrats (nature et nombre des joints de grains) qui affecte également les propriétés locales de diffusion thermique et électronique.

Les simulations sous Comsol Multiphysics ® par un modèle à 2T (Chapitre I) ont montré également que les températures électroniques restent similaires pour les deux substrats considérés (Voir Annexe A1- Résultats modèle 2T).

3.5 Effet d'incubation sur l'ablation des CMC

3.5.1 Introduction

La dégradation induite par un faisceau laser, sur une surface de matériau sous irradiation multi-impulsions, démontre un phénomène intéressant : **la surface du matériau est endommagée à des énergies d'impulsion bien en dessous du seuil d'ablation correspondant**

à un seul tir, c'est ce phénomène que l'on nomme effet d'accumulation « N-on-one ». Les phénomènes d'incubation ont été observés sur divers matériaux traités par les lasers pulsés, tel que les polymères [6, 7], les métaux [8, 9], les semi-conducteurs [10], et les matériaux isolants [11]. Dans le cas du régime multi-impulsions, le seuil de fluence évolue différemment selon le nombre de tirs et les caractéristiques du matériau. Dans un travail précédent, Jee et al. [8] ont montré que le seuil d'ablation diminue en fonction du nombre de tirs laser par la détermination d'un paramètre d'incubation de cuivre sous l'irradiation laser (Nd: YAG, 1064 nm, 10ns). Le processus d'accumulation a été attribué au stockage d'énergie thermique de 'contrainte-déformation' ou « stress-strain » en anglais. Cette diminution du seuil d'ablation peut être décrite par un coefficient d'incubation, dont le formalisme associé est donné par les équations suivantes :

$$F_{th}(N) = F_{th}(1).N^{\xi-1} \quad (3.1)$$

$$\ln[F_{th}(N)] = (\xi - 1)\ln(N) + \ln[F_{th}(1)] \quad (3.2)$$

Où $F_{th}(N)$ est le seuil fluence des multi-impulsions ; ξ est le coefficient d'incubation qui quantifie le degré de comportement de la surface irradiée sous des impulsions multiples. Ce coefficient peut prendre des valeurs entre 0 et 1. Proche de zéro, la surface montre une dégradation rapide des propriétés physiques locales et par conséquent du seuil d'ablation, alors que proche de l'unité, la surface présente des propriétés stables vis à vis des tirs lasers.

Ce modèle donne une interprétation raisonnable du comportement d'incubation des métaux, dont les expériences sont rapportées dans de nombreux travaux de recherche [12, 13]. Il convient de préciser que les données expérimentales de l'ablation laser pulsée de certains semi-conducteurs doivent être ajustées pour utiliser ce modèle d'incubation [10]. Il reste également valable dans l'évaluation de l'effet d'incubation sur la surface de PMMA sous l'irradiation d'un faisceau laser femto-et nanoseconde [14]. Il serait également intéressant de discuter en perspective de ce travail d'autres modèles avec des effets de transparence, d'oxydation, d'interface qui peuvent affecter l'exposant ($\xi - 1$).

Notons que pour chaque mesure de diamètre des spots laser de N impulsions incidentes, la répétition d'un ensemble de données expérimentales n'a pas toujours généré des rayons du faisceau laser équivalents (à l'erreur de mesure près) en raison de l'instabilité tir-à-tir de l'énergie laser.

Dans le sous-paragraphe suivant, nous étudions le comportement d'incubation de la couche mince de cuivre, lorsqu'elle est exposée à des impulsions laser picoseconde. L'effet de

l'épaisseur du film et la nature du substrat sur le coefficient d'incubation sont également étudiés.

3.5.2 Résultats

Comme indiqué dans le cas correspondant à un tir laser, nous avons répété les expériences pour 5, 10, 100 et 1 000 tirs. La Figure 3.5 montre les images du spot d'ablation sur la surface de Cu(500 nm)/Si suite à l'irradiation laser avec un nombre de tirs croissants pour une énergie de 400 μ J. En toute évidence, cette expérience montre que la taille du spot laser augmente sensiblement en fonction du nombre de tir.

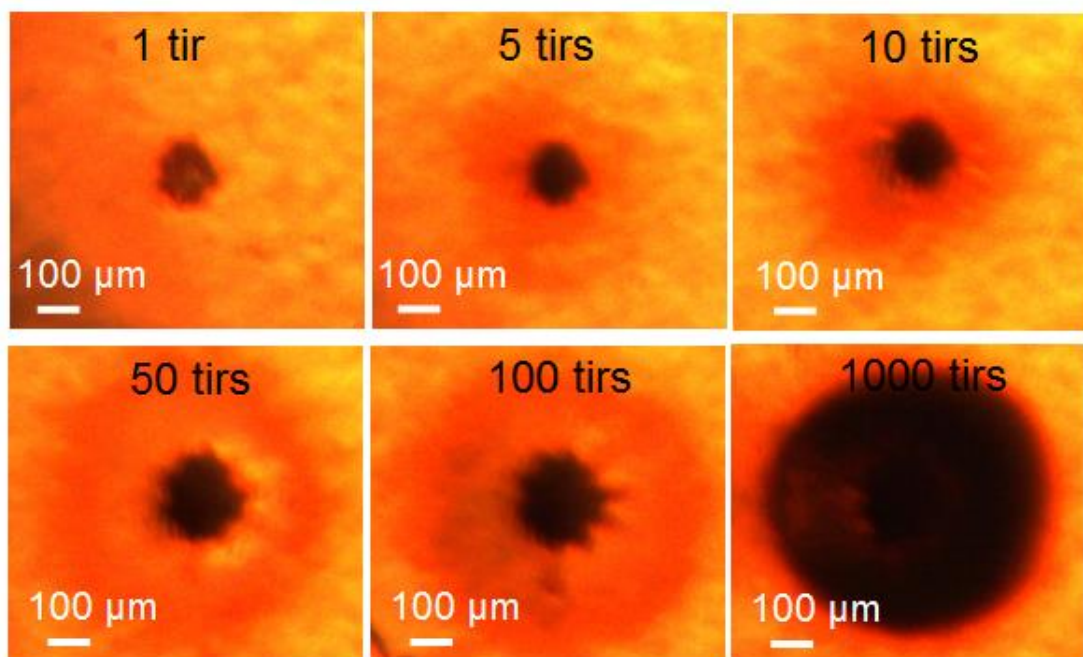


Figure 3.5 Observation au microscope optique de la surface ablatée de Cu (500 nm)/Si induit par laser ps à différent nombres de tirs et pour une énergie de 400 μ J.

Pour déterminer les seuils d'ablations du film de cuivre, en fonction du nombre de tir, ainsi que sa dépendance à l'épaisseur du film et à la nature du substrat, une série d'expériences est réalisée avec différents niveaux d'énergie, sur des échantillons d'épaisseur de 200, et 500 nm et sur des substrats de silicium et de verre. La figure 3.6 présente les relations de la surface d'ablation en fonction du logarithme de l'énergie de l'impulsion appliqué à N = 1, 10, 100 et 1000 tirs. A partir de ces résultats, on peut constater que :

+ Dans tous les cas les graphiques semi – log donnent une relation quasi linéaire entre l'énergie et la surface ablatée avec une pente presque constante pour tous les cas, ce qui donne un diamètre de faisceau d'environ 80 μ m.

+ L'effet de l'épaisseur des couches n'est pas sensible, et les surfaces ablatées pour une couche de 200 nm sont très proches des valeurs obtenues pour 500 nm.

+ L'effet du substrat : A 01 tir, et pour la même énergie, la surface d'ablation dans le cas du substrat de verre est plus grande que celle dans le cas du silicium. Les seuils d'ablation sont respectivement de 190 mJ/cm^2 et 150 mJ/cm^2 pour la couche mince de cuivre sur les substrats de silicium et verre. Néanmoins, lorsque N augment à 1000 tirs, la surface d'ablation dans le cas du substrat de verre est plus petite que celle du silicium. Les seuils d'ablation à 1000 tirs sont respectivement de 16 mJ/cm^2 et de 20 mJ/cm^2 , pour les substrats de silicium et de verre.

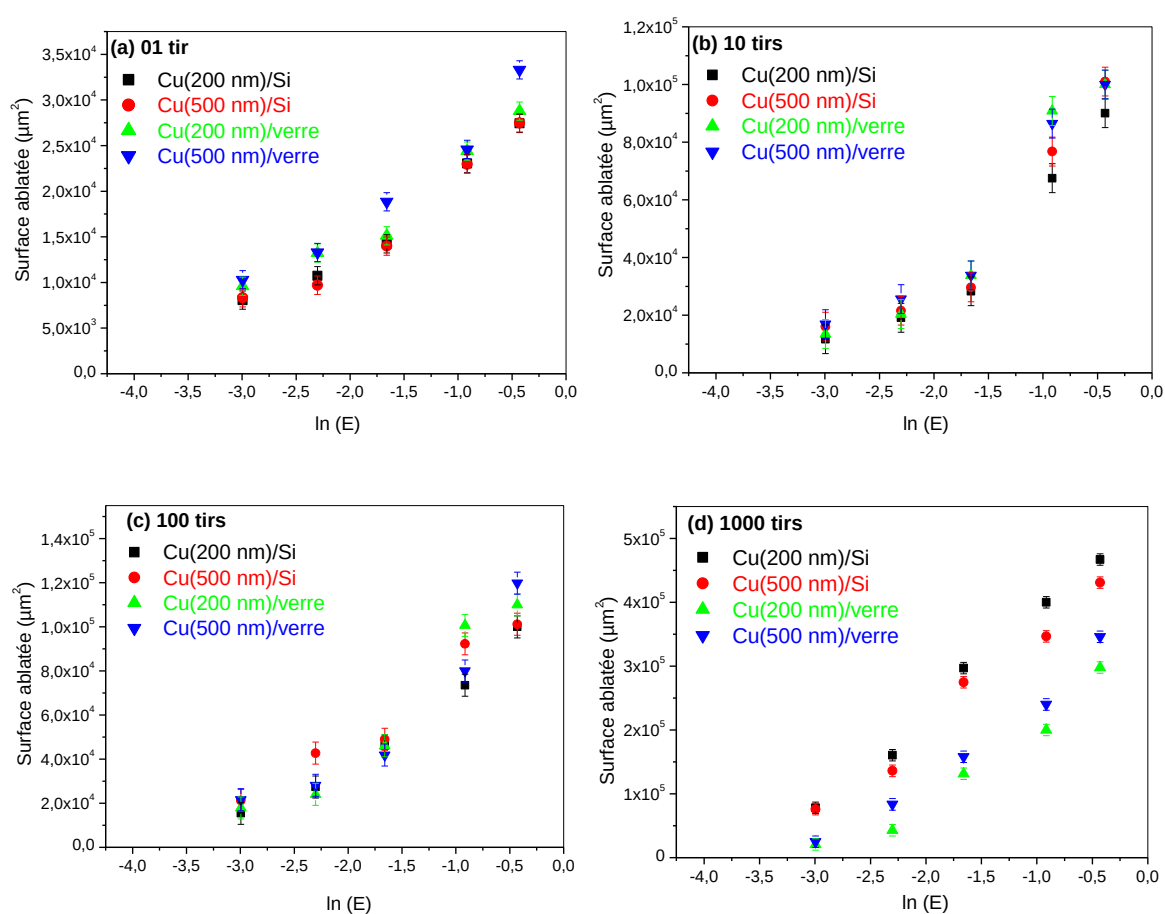


Figure 3.6 Valeurs de la surface ablatée en fonction du logarithme de l'énergie pour une CMC de 200 et 500 nm, sur les deux substrats, avec le nombre de tir de (a) 01, (b) 10, (c) 100 et (d) 1000 tirs.

Le seuil d'ablation pour les multi-impulsions en fonction du nombre de tir laser est représenté sur la figure 3.7. Ces figures montrent que le seuil d'ablation chute fortement lorsque la surface est exposée à plusieurs tirs laser, avec des paramètres identiques par ailleurs. Plus

particulièrement dans le cas du substrat de silicium le seuil d'ablation diminue plus fortement quand le nombre de tir augmente (figure 3.8).

La relation entre le seuil d'ablation et le nombre de tirs peut être exprimée quantitativement par l'équation 3.2, comme indiqué par les pointillés sur la figure 3.7. On peut constater que les droites d'extrapolation dans les figures 3.7a et 3.7b donnent respectivement les mêmes valeurs de pente (pour les deux épaisseurs de 200 nm et 500 nm) de -0,37 et -0.30. Les coefficients d'incubation peuvent être calculés à 0.63 ± 0.02 et 0.70 ± 0.02 respectivement pour Cu/Si et Cu/Verre.

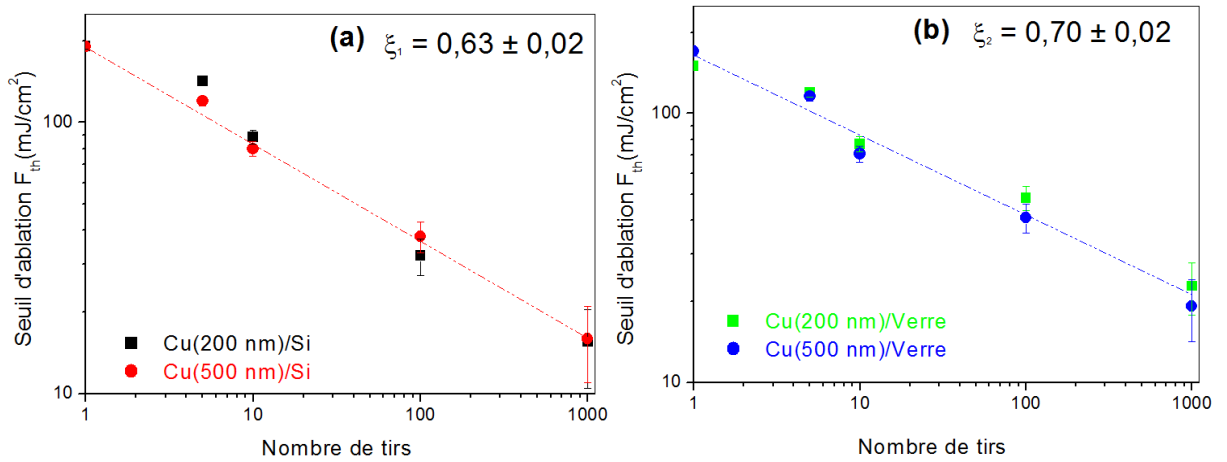


Figure.3.7 *Seuil d'ablation en fonction du nombre de tirs laser sur la surface de CMC avec deux substrats de (a) silicium et (b) verre.*

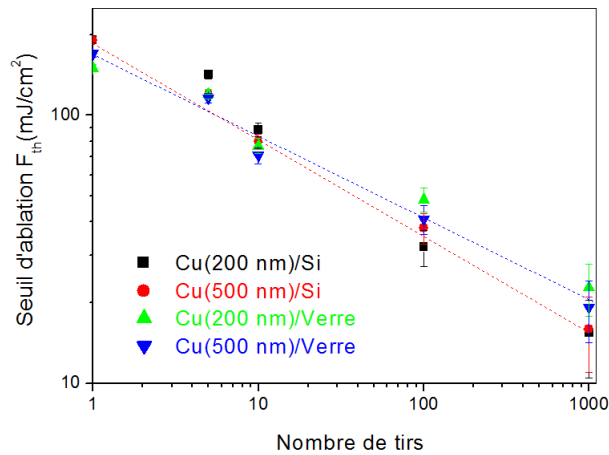


Figure.3.8 *Comparaison de seuil d'ablation en fonction du nombre de tirs laser sur deux substrats de silicium et verre.*

Le tableau 3.3 fournit une revue de la littérature sur le seuil d'ablation et le coefficient d'incubation dans des CMC et de cuivre massif sous l'irradiation laser nanoseconde (ns) à femtoseconde (fs) comparés à nos résultats (en couleur orange)

Types d'impulsion laser	Diamètre du spot (μm)	Echantillon	Seuil d'ablation (mJ/cm^2)	Coefficient incubation
Laser ns [1] ($\lambda=1064\text{nm}$, $\tau = 10\text{ns}$)	~ 240	Cu (massif)	x	0.92
Laser ps [2] ($\lambda = 1053\text{nm}$, $\tau = 40\text{ps}$)	~ 6	Cu (1000nm)/Si	172	x
Laser ps [Ce travail] ($\lambda = 266 \text{ nm}$, $\tau = 40\text{ps}$)	~ 80	Cu (500nm)/Si Cu(500nm)/Verre	190 ± 10 150 ± 10	0.63 ± 0.02 0.70 ± 0.02
Laser fs [9] ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 130\text{fs}$)	~ 28	Cu(500nm)/Cr(250nm)/Si Cu(200nm)/Cr(250nm)/Si	272 x	x 0.76 ± 0.06
Laser fs [15] ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 160\text{fs}$)	~ 40	Cu(200nm)/NaCl Crystal	53_{lowest} 165_{medium}	x x
Laser fs [16] ($\lambda = 775 \text{ nm}$, $\tau = 150\text{fs}$)	~ 44	Cu (massif)	580	0.87 ± 0.02

Tableau 3.3 *Bibliographie de seuil d'ablation et le coefficient d'incubation sur des couches minces et massif de cuivre sous l'irradiation de faisceau laser de ns à fs.*

3.5.3 Discussion

Pour les impulsions laser de 40 ps dans nos expériences, le processus d'ablation des métaux reste encore un processus principalement photo-thermique. Jandeleit et al. [2] ont démontré que le seuil d'ablation dans le régime picoseconde était lié principalement à la fusion de la matière. Lorsque le faisceau laser irradie la surface de l'échantillon, l'énergie absorbée provoque une source de chaleur sur la surface de cuivre par l'interaction photons / réseau, qui conduit finalement à la formation d'un gradient de température en profondeur (cf Chapitre I).

De plus, l'effet de la couche d'oxyde natif est également essentiel dans la détermination de la quantité d'énergie guidée au substrat. Néanmoins, selon les travaux réalisés par Keil et al. [17], la couche d'oxyde natif formée sur la surface du cuivre, après que l'échantillon ait été exposé à l'air, est de l'ordre de 1 à 2 nm composé de CuO et de 2 nm de Cu₂O. Par ailleurs, il est bien connu que les oxydes métalliques ont une largeur de bande interdite élevée, avec une très faible absorption dans l'UV, et en raison de l'épaisseur attendue, il peut être supposé que le coefficient d'absorption sera que très faiblement modifié. Dans tous les cas, on peut s'attendre

à ce que lors de l'ablation et de la formation de LIPSS, la couche d'oxyde natif ne joue pas un rôle majeur, car la cinétique d'oxydation est beaucoup plus élevée que dans les échelles ps ou ns. Les résultats en microscopie électronique à transmission (paragraphe 3.8) montrent en effet une très faible présence de couche d'oxyde autour des nanostructures formées.

Selon Jandeleit [2], la conductivité thermique, de CMC déposés par évaporation thermique, peut être déterminée par mesure de la conductivité électrique, puis en appliquant la loi de Wiedemann - Franz. Une valeur de $k_{\text{film}} = 170 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a été trouvée pour la conductivité thermique, soit environ la moitié de la valeur du nombre de $k_{\text{bulk}} = 385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Mais il est bien connu que la conductivité thermique (i.e. diffusivité) est un paramètre crucial qui dépend, en outre, de la technique de dépôt. Les techniques lasers pulsés ou plasma magnétron donnent des structures polycristallines plus denses, menant à des valeurs plus élevées. Cependant, le dépôt de couches minces à propriétés thermiques élevées n'a jamais été réellement atteint. Dans une large gamme de métaux, le rapport pourrait être de 1:10 [18, 19]. Un autre point doit être considéré ici, à savoir la modification locale de la structure de film mince par la répétition des tirs laser qui détruit les propriétés locales pendant le traitement (recuit, amorphisation). Il est toutefois difficile, de suivre l'évolution de la diffusivité thermique, en fonction du temps, au cours du traitement. La manière habituelle, consiste à évaluer la profondeur de diffusion thermique, en utilisant le rapport (1:2 - 1:10) des valeurs 'bulk'. Dans notre cas, la diffusivité thermique a été considérée dans la gamme 0,5 à 0,1 cm^2 / s (soit de la moitié au dixième de la diffusivité du Cu bulk). La profondeur de pénétration correspondante a été estimée dans la gamme 40-20 nm pour le régime picoseconde.

Ainsi, l'effet du substrat peut être négligé, pour des fluences qui sont faibles ou légèrement au-dessus du seuil d'ablation. Cependant, lorsque les fluences appliquées sont supérieures à une certaine valeur seuil, le matériau sera progressivement éliminé par les processus d'évaporation et d'expulsion de la matière fondue. L'épaisseur dans la zone irradiée va ainsi progressivement diminuer, et l'effet du substrat doit par conséquent être considéré. Le substrat de silicium dans cette expérience a une meilleure conductivité thermique ($150 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$) que le verre ($0,5 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$) ; les ondes thermiques peuvent donc se propager en profondeur dans le premier substrat. Par ailleurs nous avons constaté que, dans les mêmes conditions expérimentales de laser (de haute énergie et $N = 1$), la zone d'ablation de Cu / Si est légèrement plus petite que celle du Cu / verre, comme le montre la Figure 3.4.

3.6 Effet du spot laser sur la formation des nanostructures

Nous avons étudié dans les sections précédentes le seuil d'ablation ainsi que la formation des nanostructures sous l'effet de la durée d'impulsion (nano et picoseconde). Toutefois, la taille du spot laser joue également un rôle important dans le processus de formation des LIPSS. Plus la taille du spot est petite, plus importante devient la valeur de la fluence laser et donc le taux d'ablation devient élevé [20]. Par ailleurs, la formation des LIPSS dépend de la dose d'énergie locale dans le spot laser. Ce constat nous incite à penser que l'étude de l'influence de la taille du spot sur la formation des LIPSS est indispensable. Dans les sections suivantes, nous présentons cette étude comparative avec l'effet de l'accumulation d'impulsion laser picoseconde sur une CMC de 500 nm d'épaisseur sur les deux substrats d'étude.

3.6.1 Cas du spot laser ($2w \sim 400 \mu\text{m}$)

En raison de l'influence de la forme gaussienne du profil d'un faisceau laser, les morphologies de surface du film mince de cuivre après l'irradiation laser ps avec une fluence croissante et $N = 1 \sim 10\,000$ tirs peuvent être situées :

(i) Au centre de la zone irradiée, ce qui correspond à une fluence locale plus élevée, produit un décollement facile de la couche de surface du substrat ;

(ii) Au bord de la zone irradiée, ce qui correspond à une fluence locale plus faible, conduisant à une identification plus facile de LIPSS et la formation des cônes réguliers pour $N = 1000 \sim 10\,000$ tirs.

La figure 3.9 montre la morphologie de surface du Cu (500 nm) / verre, au centre de la zone irradiée, après une irradiation laser ps à une fluence plus faible que le seuil d'ablation (24 mJ/cm^2) et à un nombre de tirs $N = 1000$ et 5000 .

En effet, lorsque $N < 1000$ tirs, cette faible fluence de 24 mJ/cm^2 n'est pas suffisante pour produire des changements visibles de la surface.

A partir de $N = 1000$, une structure de petits cônes allongés apparaît, comme l'indique le grossissement dans la figure 3.9(a), la période spatiale de ces cônes allongés est d'environ 100nm. L'ensemble de ces cônes allongés compose, à une échelle plus large, un motif de rainures. Pour $N = 2000$ tirs, les cônes allongés s'espacent, leur période spatiale devient alors environ 270nm, et les cônes tendent à devenir circulaires avec un diamètre d'environ 200nm. A une échelle plus large, l'ensemble de ces cônes circulaires compose un même motif de rainures. Cette structure est présentée figure 3.10(b).

Par la suite, lorsque le nombre de tirs croît à $N=5000$, le diamètre des cônes circulaires augmente encore pour atteindre une valeur proche de 300 nm (Figure 3.9(c)) avec la présence de plus en plus importantes de structures lamellaires qui se forment à partir de la coalescence de deux ou plusieurs cônes circulaires.

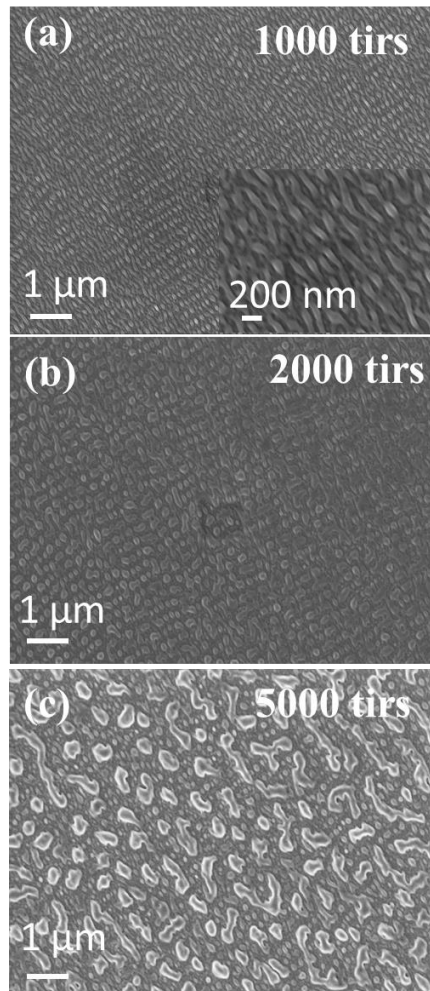


Figure 3.9 Formation de cônes allongés et circulaires induit par irradiation d'un laser ps sur un échantillon Cu(500nm)/verre.

Observation au centre de la zone irradiée de 400 μm de diamètre :
(a) $N = 1000$, (b) $N = 2000$, (c) $N = 5000$ tirs. Fluence laser faible de 24 mJ/cm^2 .

Pour une fluence de 200 mJ/cm^2 (supérieure au seuil de fusion), les dix premiers tirs suffisent pour produire un changement visible de la surface (figure 3.10). Cette figure montre les modifications de surface de Cu (500 nm)/verre sous l'irradiation laser ps à la fluence de 200 mJ/cm^2 , pour N compris entre 1 et 10000 tirs. Au centre de la zone irradiée, lorsque N croît de 10 à 1000 tirs, de petits cônes sont apparus et ont augmenté en taille sur la couche fondue de la surface [Figure 3.10(a) - (c)]. Puis pour $N > 1000$ tirs, un décollement complet de la couche mince à partir des substrats a été observé. Au contraire, au bord de la zone irradiée, pour N inférieur 1000 tirs, aucune modification de surface visible n'a été détectée. Lorsque N augmente au delà de 1000 tirs, les cônes réguliers et les structures de LIPSS sont observés avec des formes et des périodes spatiales très différentes (Figure 3.10 (d) - (f)). En effet, des structures de cônes allongés sont apparus à partir de 1000 tirs (Figure 3.10(d)) avec une période spatiale de ~ 110

nm sur les rainures. La distance entre deux rainures a été mesurée d'environ ~ 270 nm (proche de la longueur d'onde du laser). Lorsque le nombre de tirs laser augmente jusqu'à 5000, les cônes circulaires réguliers sur les rainures apparaissent avec des diamètres autour de 200 nm (Figure 3.10 (e)). À 10.000 tirs, des structures de type LSFL ont été clairement observées avec une période spatiale de ~ 260 nm (Figure 3.10 (f)). Ces dernières semblent également provenir de la coalescence des structures coniques et lamellaires probablement induite par un phénomène d'instabilité hydro-visco-dynamique du type plateau de Rayleigh comme présenté plus en détail dans le chapitre 4.

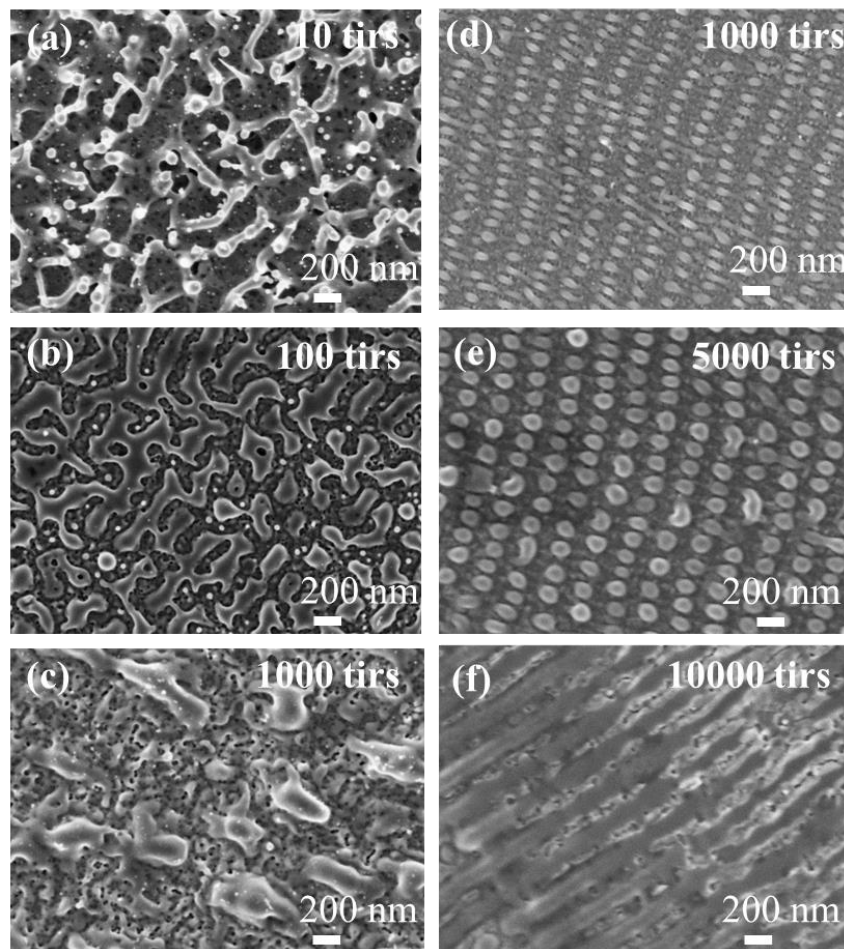


Figure 3.10 *Différentes morphologies de surface, induites par irradiation ps sur un échantillon de Cu(500nm)/verre à la fluence de 200mJ/cm^2 , pour N compris entre 10 et 10000 tirs. Observation au centre de la zone irradiée ($2w \sim 400 \mu\text{m}$) (a), (b), (c) et au bord de celle-ci (d), (e), (f).*

Lorsque la fluence du laser atteint des valeurs encore plus élevées (loin du seuil d'ablation) par exemple vers 438 mJ/cm^2 , moins de 10 tirs laser sont nécessaires pour que le film mince de cuivre soit totalement décollé au centre de la zone irradiée. Toutefois, au bord de

cette même zone, des LIPSS se forment avec une période spatiale de 90nm (proche de $\lambda/3$). Cette période spatiale peut atteindre 200nm, dans le cas où N augmente à 100tirs (Figure 3.11 (a) - (b)). On voit très clairement sur ces deux dernières images un effet de coalescence qui tend à épaissir les structures HSFL vers des structures LSFL avec une diminution du nombre de structures par μm^2 .

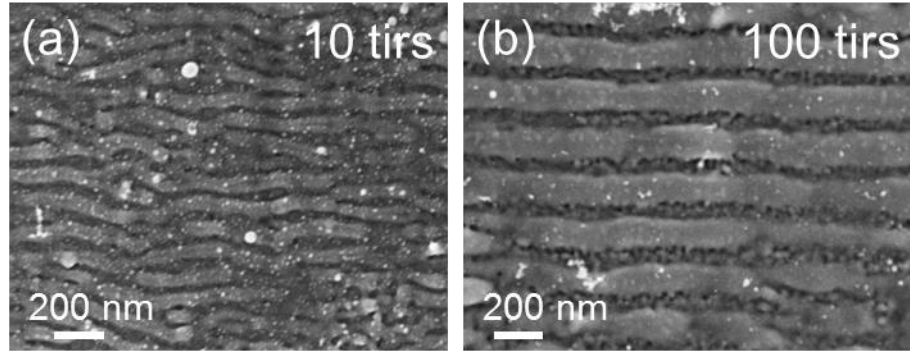


Figure 3.11 Formation de LIPSS induite par irradiation laser ps sur Cu (500 nm)/verre. Observation au bord de la zone irradiée ($2w \sim 400 \mu\text{m}$), pour $N=10$ (a) et $N=100$ tirs (b).
Fluence élevée de 438 mJ/cm^2 .

De plus, les deux structures LSFL et HSFL ont été identifiés simultanément sur des films minces de cuivre comme le montre la figure 3.12 (a) et (b) pour un nombre de tirs laser ($5000 < N < 10000$ tirs). La transformée de Fourier rapide bidimensionnelle (2D-FFT), correspondante de ces images, est présentée dans la figure 3.12 (a₁) et (b₁). Ces images révèlent la distribution des fréquences spatiales des LIPSS dans l'espace de Fourier. Dans cette situation, les structures HSFL ont une période spatiale de $\sim 130 \text{ nm}$ ($\lambda/2$) et une orientation parallèle à la polarisation du faisceau laser, tandis que les structures LSFL ont une orientation perpendiculaire à la polarisation et une période spatiale de $\sim 260 \text{ nm}$ (λ).

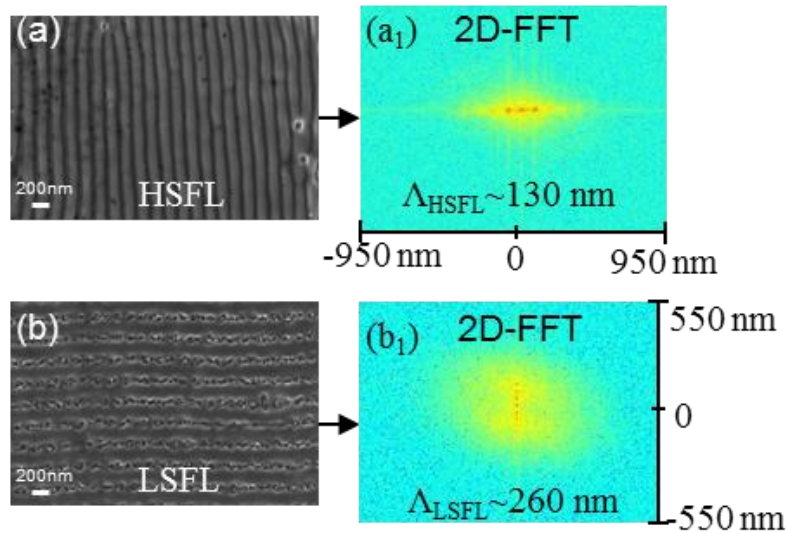
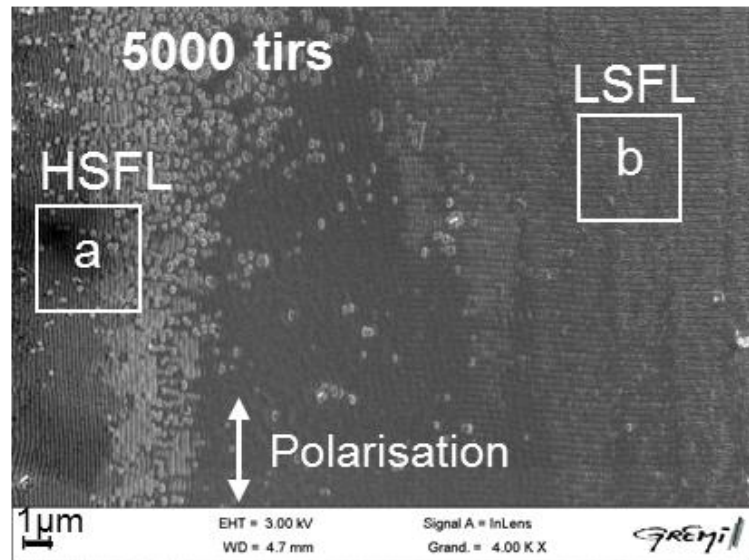


Figure 3.12 LSFL et HSFL sur Cu (500 nm) / Si au bord de la zone irradiée après 5000 tirs de laser ps à une fluence $F = 438 \text{ mJ/cm}^2$. Figures (a) et (b) montrent les grossissements de HSFL et LSFL, respectivement. Les images (a₁) et (b₁) présentent les 2D-FFT correspondant de la figure (a) et (b), respectivement.

La figure 3.13 montre des cartes de la relation globale entre les paramètres du laser (la fluence et le nombre de tirs) par rapport à la formation des nanostructures LIPSS au bord de la zone irradiée induit par laser ps sur Cu(500nm)/Si et Cu(500 nm)/Verre. Les caractéristiques suivantes ont été identifiées dans ces cartes (dans le cas du film Cu / verre):

- (i) Dans la gamme de $F < 400 \text{ mJ/cm}^2$ et $N < 1000$ tirs : Pas de formation de LIPSS.
- (ii) Pour $F > 400 \text{ mJ/cm}^2$ et $N < 1000$ tirs, Zone de formation des structures LIPSS (comme indiqué sur la figure 3.11).

- (iii) Pour $1000 < N < 5000$ tirs, une structure intermédiaire a eu lieu avec un mélange de LSFL, HSFL et des cônes réguliers (voir d'autres détails dans la figure 3.10 (d) -2 (f)).
- (iv) Pour $F > 200 \text{ mJ/cm}^2$ et $N \geq 1\,000$ tirs, les HSFL et LSFL ont été formées (comme indiqué sur la figure 3.12).

Notez qu'en raison des différentes caractéristiques du substrat, le graphique de la formation des LIPSS sur la surface Cu / Si a quelques caractéristiques différentes de celles du Cu / verre. Ce résultat important indique que l'effet du substrat devient pratiquement négligeable lorsque le nombre de tirs laser augmente, typiquement au-dessus de 2000 tirs. Egalement lorsque la fluence laser reste en dessous du seuil d'ablation ($< 200 \text{ mJ/cm}^2$), la dynamique de formation de ces nanostructures reste identique.

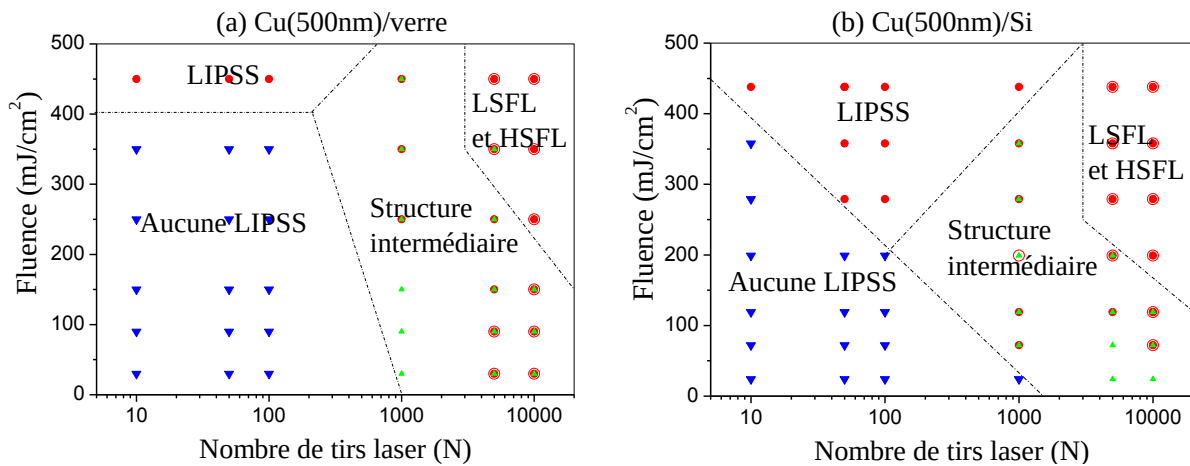


Figure 3.13 Cartographie de la relation globale entre les paramètres du laser (la fluence et le nombre de tir) par rapport à la formation LIPSS sous l'irradiation laser ps à une longueur d'onde de 266 nm, une durée d'impulsion de 40 ps et **un diamètre du spot laser de $\sim 400 \mu\text{m}$** . Dans ces graphiques, les morphologies de film mince de cuivre sur les substrats de verre et Si ont été observées au bord de la zone irradiée par MEB.

3.6.2 Cas du spot laser ($2w \sim 80\mu\text{m}$)

La figure 3.14 montre la morphologie de surface de Cu / Si au seuil d'ablation très faible de 43 mJ/cm^2 , avec $N = 5000$ et 10.000 tirs. Les figures 3.14 (a₁) - (a₄) montrent des images de grossissement de la zone du cadre dans la figure 3.14 (a). Cette fluence n'est pas suffisante pour produire un changement de surface visible avec un nombre de tirs laser $N < 1000$. Lorsque le nombre de tirs laser augmente jusqu'à 5000, les cônes réguliers se forment sur la crête de la zone irradiée comme le montre la figure 3.14(a₄). Ces cônes réguliers ont un diamètre d'environ

200 nm sur les rainures. La distance entre deux rainures est d'environ ~ 270 nm. Au bord de la zone irradiée, les structures LSFL ont été obtenues avec une période spatiale de ~ 266 nm et une orientation perpendiculaire à la polarisation du laser (figure 3.14 (a₂)). Les structures HSFL ont également été identifiées avec une période spatiale de ~ 120 nm et une orientation parallèle à la polarisation du laser (figure 3.14 (a₁)). La figure 3.14 (a₃) montre une superposition des structures LSFL et HSFL et des cônes réguliers au bord de la zone irradiée.

En augmentant à $N = 10.000$ tirs, les cônes réguliers au centre de la zone irradiée sont transformés en de longues structures lamellaires comme indiqué sur la figure 3.14 (b).

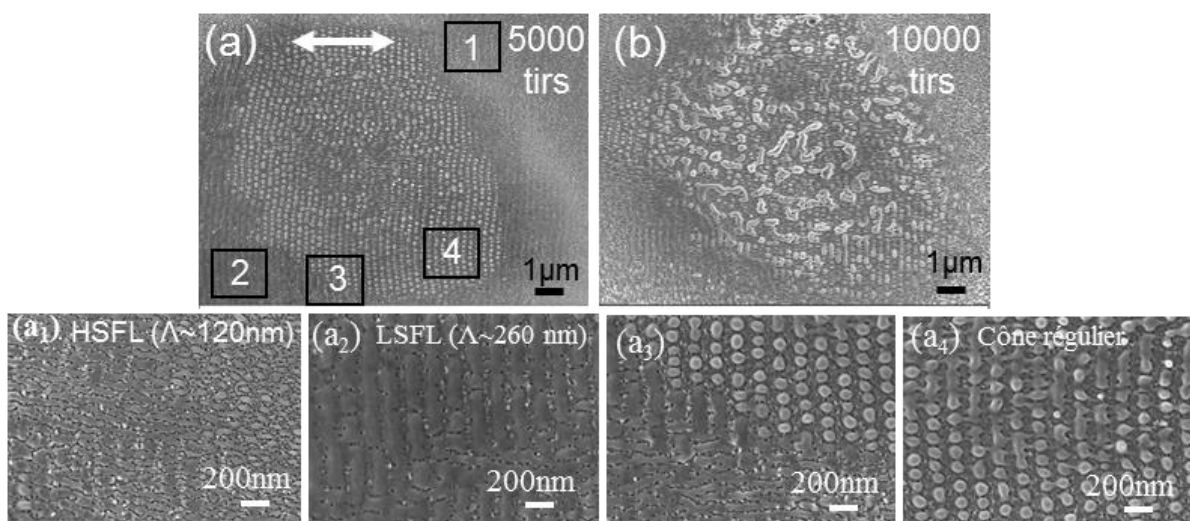


Figure 3.14 Morphologies de surface de Cu/Si induites par laser ps à la fluence de 43 mJ/cm^2 avec (a) 5000 et (b) 10.000 tirs. Figures (a₁) – (a₄) montrent des images de grossissement de la zone du cadre dans la figure (a).

Pour une fluence laser proche du seuil d'ablation, à 120 mJ/cm^2 , des cônes réguliers ont été observés à $N=1000$ tirs. Lorsque le nombre de tirs augmente à $N=5000$ tirs, une observation de la structure (figure 3.15a), dans ces conditions expérimentales, montre la présence des cônes réguliers en surface, mais avec un aspect modifié en fine lamelle allongée. Par rapport au cas précédent ($F= 48 \text{ mJ/cm}^2$), les cônes se sont encore élargis (figure 3.5a₁) par coalescence. Cette coalescence est également mise en évidence par la disparition des structures voisines très probablement par un double effet d'ablation et de fusion.

Une double structure HSFL (avec une période spatiale de ~ 120 nm ($\lambda/2$) et une orientation parallèle à la polarisation du laser, et une période spatiale de 60 nm et perpendiculaire à la polarisation) a ensuite été formée à l'intérieur de la couche de la surface, comme illustré la

figure 3.15a₂. Il est intéressant dans cette figure de noter la présence simultanée de ces deux fréquences de LIPSS rarement observées en régime thermique (nano et picoseconde).

Au bord de la surface irradiée, une structure intermédiaire de LSFL et de HSFL est obtenue. Les caractéristiques respectives de LSFL sont une période spatiale proche de 266nm et une orientation perpendiculaire à la polarisation du laser, et pour les structures HSFL une période proche de 120nm et une orientation parallèle à la polarisation du laser (figure 3.15a₃).

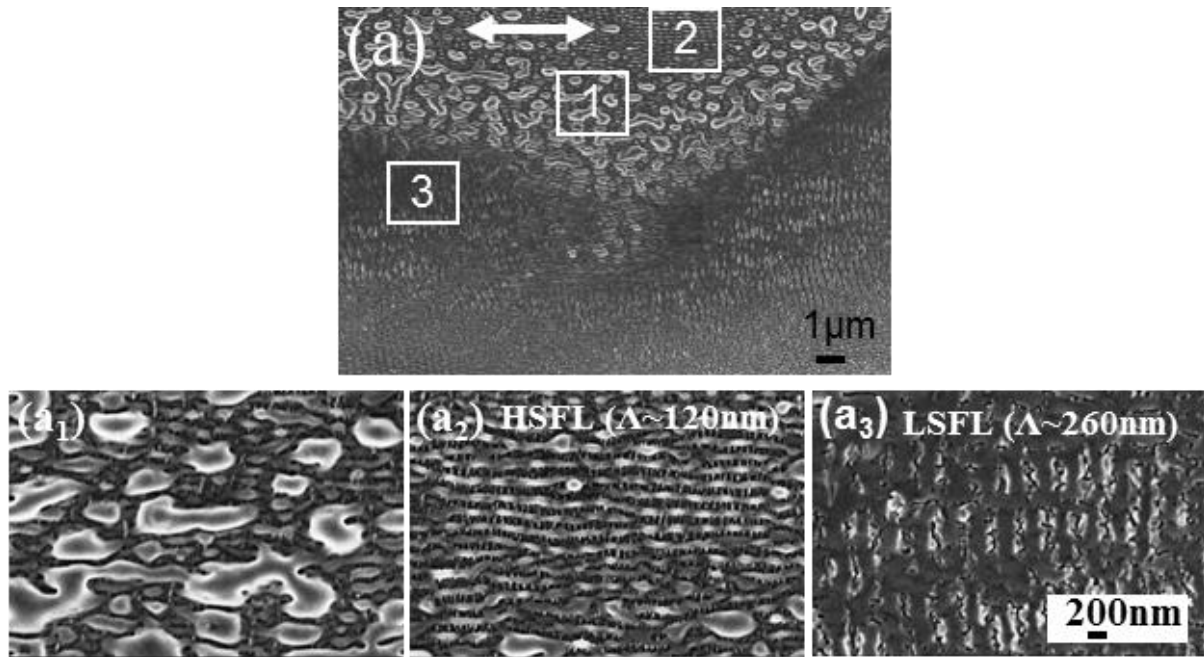


Figure 3.15 Morphologies de surface de Cu/Si induites par laser ps à la fluence de 120 mJ/cm² avec (a) 5000 tirs. Figure (a₁) – (a₃) montrent des images de grossissement de la zone du cadre dans la figure (a).

La figure 3.16 illustre deux cartographies établissant la relation globale entre les paramètres du laser (la fluence et le nombre de tir laser) par rapport à la formation ou non des LIPSS sur Cu (500 nm)/Si et Cu (500 nm)/verre, sous l'irradiation laser picoseconde avec un diamètre de focus à 80μm environ. Les observations suivantes ont été identifiées dans ces graphiques :

- (i) Dans la région de $F < 180 \text{ mJ/cm}^2$ et $N < 1,000$ tirs : Pas de présence des nanostructures LIPSS.
- (ii) Pour $180 < F < 250 \text{ mJ/cm}^2$ et $N < 1000$ tirs : des cônes irréguliers ont été formés.
- (iii) Pour $F < 250 \text{ mJ/cm}^2$ et $1000 < N < 10000$ tirs : une structure intermédiaire a été produite avec un mélange des LSFL, HSFL et de cônes réguliers.

(iv) Pour $F > 250 \text{ mJ/cm}^2$: ablation des CMC.

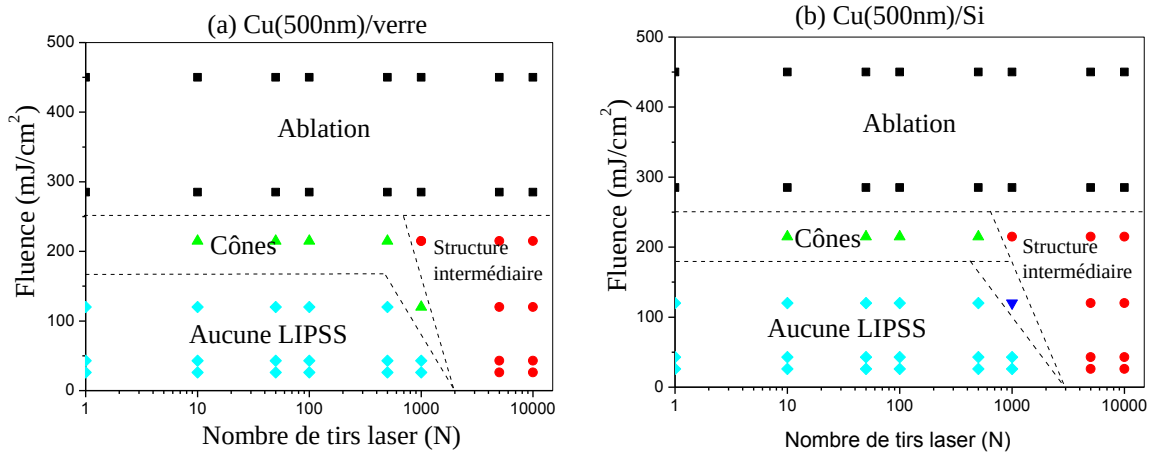


Figure 3.16 Cartographie montrant la relation globale entre les paramètres du laser (la fluence et le nombre de tir) par rapport à la formation LIPSS sous l'irradiation laser ps à une longueur d'onde de 266 nm, une durée d'impulsion de 40 ps et un diamètre du spot laser de $\sim 80 \mu\text{m}$.

3.6.3 Discussion

On peut constater que la formation des LIPSS dans le cas du spot laser ($\sim 400 \mu\text{m}$) apparaît sur une étendue de fluence plus importante que celle relative au spot laser ($\sim 80 \mu\text{m}$), comme indiqué dans les graphiques de la figure 3.13 et la figure 3.16. Ces différences peuvent être expliquées par la distribution de la dose énergétique locale dans chacun des deux spots comme schématisés dans la figure 3.17. Cette dernière figure montre les morphologies de surface avec deux tailles de spot laser différentes induisant des distributions et typologies très variables. À la même fluence supérieure au seuil d'ablation, la surface est complètement ablatée dans le cas du spot laser le plus focalisé ($\sim 80 \mu\text{m}$) (figure 3.17a), tandis que les LIPSS sont observés au bord de la zone irradiée dans le cas du spot laser le moins focalisé ($\sim 400 \mu\text{m}$) (figure 3.17b). Cela engendre bien entendu des mécanismes de diffusion des ondes thermiques et fluidiques plus confinés dans le premier cas par rapport au second, ce qui tend à expliquer ces variations de dynamique de formation de LIPSS qu'on ne peut pas attribuer uniquement à l'interaction du champs électromagnétique et la rugosité de surface (Théorie de Sipe et équivalent). Cependant il convient de noter que les fréquences spatiales obtenues dans les deux cas restent dans les ordres de grandeurs de la longueur d'ondes du faisceau incident (266 nm) et des sous multiples ($\lambda/2$, $\lambda/3$ et jusqu'à $\lambda/4$). Ces phénomènes ont été rapportés dans les travaux de modélisation de Tsibidis et al. [21] lors de l'interaction par laser femtoseconde sur des surfaces d'oxyde de Si.

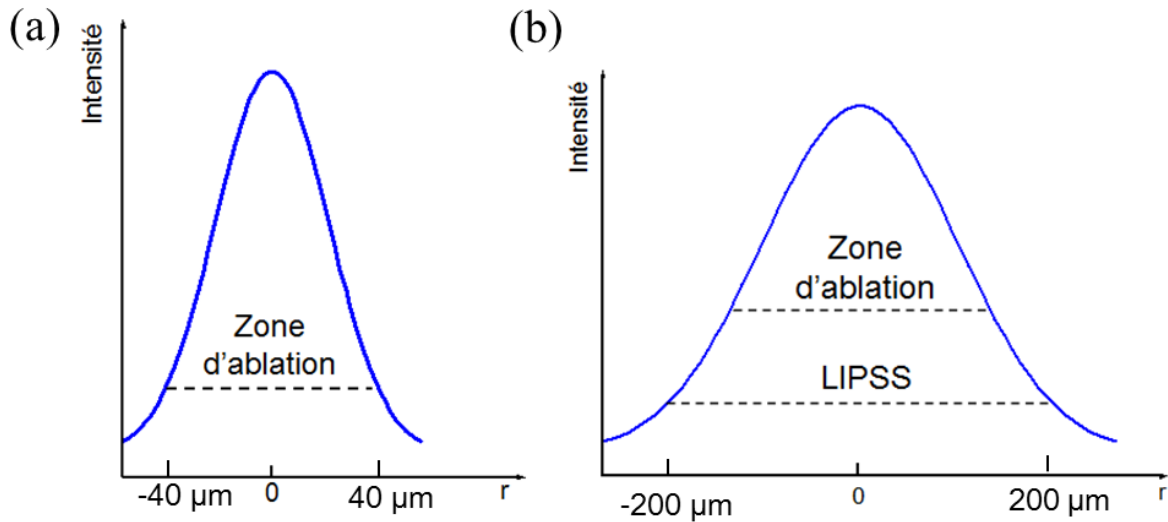


Figure 3. 17 Effet schématique de la taille du spot laser (avec un diamètre de (a) 80 μm et (b) 400 μm) sur la formation des LIPSS à la fluence supérieure au seuil d'ablation.

3.7 Effet de la dose d'irradiation sur l'amplitude des nanostructures

3.7.1 Introduction

Dans les sections précédentes, nous avons identifié les paramètres laser influents ainsi que la typologie des nanostructures induites après l'irradiation laser ps sur les CMC. En effet, les structures LSFL et HSFL, et les cônes réguliers sont formés avec un nombre de tirs $N > 1000$ tirs à des fluences inférieures au seuil d'ablation.

Par ailleurs, une des particularités générale de la formation des nanostructures est une forte dépendance de la dose d'énergie laser déposée sur la surface de la matière [22]. La dose d'énergie déposée ou la dose d'irradiation est définie comme la somme du produit entre la fluence laser locale et le nombre de tirs. Cette dose d'irradiation peut être modifiée par variation de l'un des paramètres, la fluence laser locale (i.e. distribution différente) ou le nombre de tirs.

Pour une meilleure interprétation des propriétés des nanostructures obtenues dans notre étude, une dépendance de l'amplitude des nanostructures à l'effet de la dose d'irradiation est réalisée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM).

3.7.2 Conditions expérimentales

Nous effectuons dans ce paragraphe une étude des structures périodiques induites par un laser picoseconde sur une couche mince de cuivre (avec deux épaisseurs de 200 et 500 nm)

déposée sur deux substrats (silicium et verre) à la fluence fixe de 30 mJ/cm^2 et nombre de tirs est de 1 à 10000 tirs. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 3.4. La morphologie des surfaces des échantillons traités est étudiée avec les différentes techniques de caractérisation telle que le MEB, l'AFM et le TEM. Ces techniques nous ont permis d'obtenir les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

	Paramètres	
Laser Nd: YAG (266 nm, 42 ps, 10 Hz)	Fluence laser fixe (mJ / cm^2)	30
	Nombre de tirs laser	1 - 10000
	Diamètre du spot laser (μm)	1200
Echantillon (couche mince de cuivre)	Epaisseur de la couche mince (nm)	200 et 500
	Substrat	Silicium et Verre

Tableau 3.4 Conditions expérimentales pour l'étude de la répartition des amplitudes de LIPSS induite par l'impulsion laser ps à 266 nm.

3.7.3 Effet de la fluence locale du faisceau laser

Une irradiation répétitive de film mince de cuivre à la fluence laser en-dessous du seuil d'ablation ($5000 \text{ tirs à } 30 \text{ mJ/cm}^2$) provoque une tache d'ablation avec un diamètre de 1,2 mm (figure 3.18(a)). Cette figure montre également le profil gaussien de l'intensité du faisceau laser (courbe bleue), telle que déterminée par la mesure de la taille du faisceau laser; et une série de mesure de la section transversale de la zone d'ablation (les chiffres rouges) pour déterminer la profondeur d'ablation ainsi que la modification de morphologie en fonction de la fluence locale du faisceau laser. La profondeur d'ablation dans notre travail est définie par la distance entre le point culminant dans la zone irradiée et le fond du cratère d'ablation (voir l'image insérée dans le coin supérieur droit de la figure 3.18a) dans chacune des zones notées de 1 à 9. Cette profondeur est mesurée à partir des images AFM et des profils d'amplitudes analysés à partir de ces images.

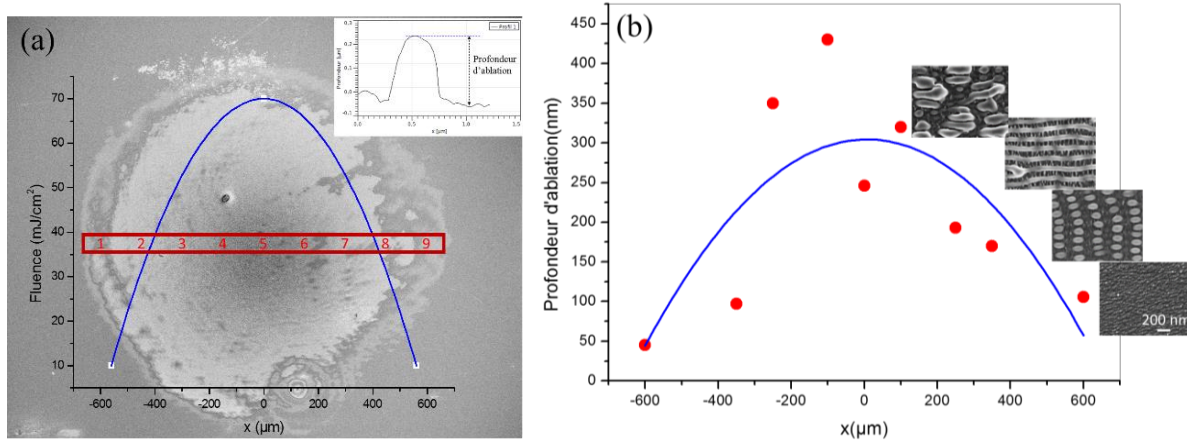


Figure 3.18 (a) image MEB présente un spot d'ablation de CMC (500 nm) irradiée avec une fluence de 30 mJ/cm² et 5000 tirs; schéma du profil gaussien de l'intensité du faisceau laser (courbe bleue) tel que déterminé par la mesure de la taille du faisceau (axe x); zones sélectionnées pour mesurer la profondeur d'ablation notées de 1 à 9 en couleur rouge. (b) distribution de la profondeur d'ablation en fonction du diamètre de la zone ablatée ; les images MEB montrent les nanostructures locales correspondant aux positions du bord et du centre de la zone ablatée.

La distribution de l'intensité gaussienne du spot laser se traduit par une variation importante de l'énergie locale qui provoque des variations considérables dans la profondeur d'ablation et dans la taille des nanostructures (la figure 3.18(b)). Au milieu de la zone d'ablation, la profondeur d'ablation ainsi que la taille des nanostructures sont plus importantes en comparaison avec les zones du bord. Il existe donc une corrélation évidente entre l'énergie (la dose locale) et le phénomène de nano-structuration dans les CMC.

En effet, les profondeurs d'ablation vont de 50 à 430 nm de la position de bord jusqu'au centre de la zone d'ablation. La forme légèrement asymétrique de la zone d'ablation (figure 3.18(a)) provient d'une distribution non parfaitement gaussienne du faisceau laser.

La figure 3.19 montre l'amplitude et la période des nanostructures, mesurées à différentes positions (dose locale : position 5, 6 et 7) à l'intérieur de la zone irradiée. Leurs amplitudes et périodes sont mesurées à la section transversale de la topographie des nanostructures par AFM.

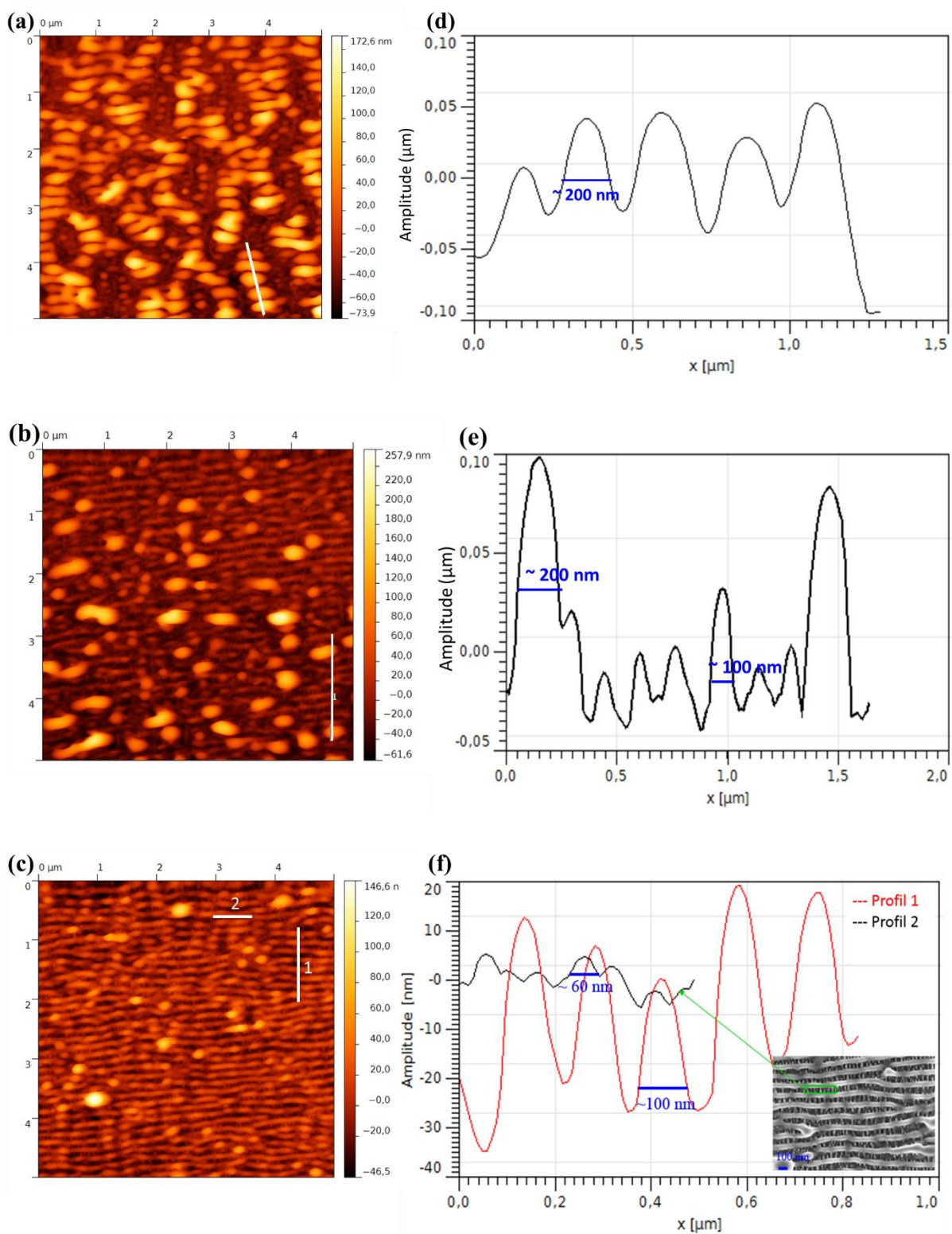


Figure 3.19 Images AFM sur $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (a, b, c) et lignes de profil d'amplitude déduite des images AFM, montrant la topographie des nanostructures (d, e, f) dans la section transverse. Position 5 (a, d), position 6 (b, e) et position 7 (c, f) après irradiation laser ps à la fluence de 30 mJ/cm^2 , 5000 tirs sur Cu(500 nm)/Si.

Au centre de la zone d'ablation correspondant à valeur de fluence locale plus élevée, l'amplitude et la largeur des nanostructures est respectivement de 65 nm et 200 nm (la figure 3.19 (a) et (d)). Les figures 3.19 (b) et (e) présentent une morphologie différente des nanostructures de la position précédente (position 5). Deux types de nanostructures sont obtenus avec deux amplitudes et deux périodes différentes. En effet on constate dans cette zone la présence de plus petites structures HSFL (amplitude 30 nm et fréquence 135 nm) apparaissant en dessous des structures LSFL (amplitude de 65 nm et période de 200 nm).

Une topologie différente est encore obtenue à la position 7 (figure 3.19 (c) et (f)). Une structure de type HSFL (avec l'amplitude de 30 nm et la période de 135 nm) est observée comme présenté dans le profil 1 de la figure 3.19(f). De plus, une nouvelle nanostructure apparaît également entre les rides des HSFL (le profil 2 dans la figure 3.19(f)). Ces nanostructures sont plus évidentes dans l'image MEB qui est insérée dans le coin inférieur droit. Ces nanostructures ont une très faible amplitude de 5 nm et une période de 66 nm.

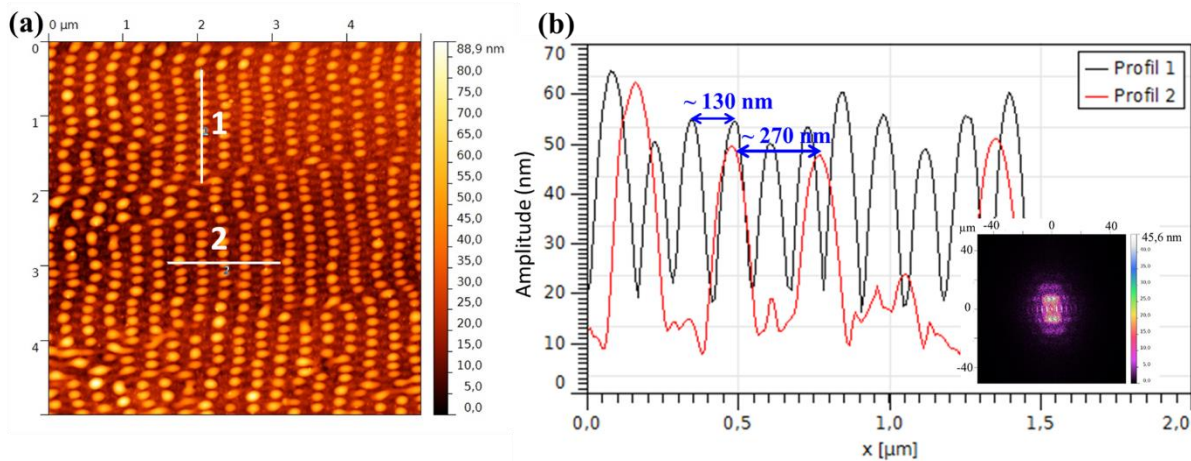


Figure 3.20 (a) image AFM sur $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et (b) lignes de profil déduite de l'image AFM, montrant la section transverse de la topographie des nanostructures sur Cu (500 nm)/Si à la position 8 de la zone d'ablation après irradiation laser ps à la fluence de 30 mJ/cm^2 , 5000 tirs.

Au bord de la zone d'ablation, correspondant à la plus faible fluence locale, une nanostructure très régulière est formée comme le montre la figure 3.20. Une transformée de Fourier rapide de l'image de la topographie indique la grande régularité de cette nanostructure complexe en trois dimensions. Ces cônes réguliers ont une amplitude moyenne de $\sim 30 \text{ nm}$ sur l'étendue de l'image mais la distance entre deux rainures dans la direction principale est d'environ $\sim 270 \text{ nm}$, et uniquement de 130 nm dans la direction perpendiculaire.

Cette analyse se rapproche de celle réalisée dans le paragraphe précédent où nous avons déjà constaté à partir de l'imagerie électronique la présence simultanée de structures à faible fréquence spatiale qui peut descendre jusqu'à la période $\lambda/4$. En outre on peut également être intéressé par la formation de structures très régulières qui n'apparaissent que pour des doses lasers faibles. Un meilleur contrôle optique de la distribution spatiale du faisceau laser devrait permettre d'obtenir ce dernier résultat.

3.7.4 Effet des tirs multiples

Nous pouvons faire varier la dose d'irradiation en le mettant de la constante de la fluence laser et en ne changeant que le nombre de tirs laser. Nous avons systématiquement fait varier le nombre d'impulsions incidentes ($1 < N < 10000$ tirs) à une fluence et un taux de répétition constante (30 mJ/cm^2 , 10 Hz) sur trois échantillons de Cu(200 nm)/Si, Cu(500)/Si et Cu(500nm)/verre. Dans cette expérience, les résultats obtenus sont confirmés que les cônes réguliers et LIPSS n'apparaissent que lorsque le nombre de tirs $N > 1000$ à la fluence plus faible que le seuil d'ablation qui sont montrés dans la section 3.6. La figure 3.21 présente les nanostructures (image MEB) ainsi qu'une profondeur d'ablation (au centre de la zone irradiée) à $N = 1000$, 5000 et 10000 tirs.

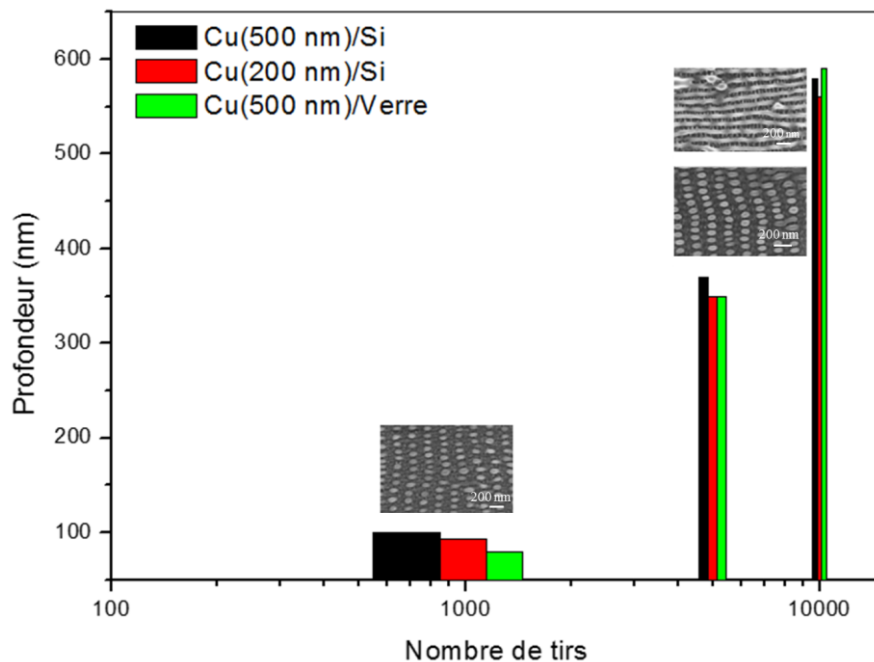


Figure 3.21 Profondeur d'ablation (au centre de la zone irradiée) en fonction du nombre de tirs induit par laser ps à $F = 30 \text{ mJ/cm}^2$, 5000 tirs sur Cu (500nm)/Si et Cu (500nm)/verre. Les images MEB montrent les nanostructures obtenues aux positions de $N = 1000$, 5000 et 10000 tirs.

L'analyse des images AFM a révélé que la profondeur de la zone d'ablation sur trois échantillons différents augmente à mesure de l'augmentation du nombre de tirs. A 1000 tirs, la profondeur d'ablation est autour de 90-100 nm. Lorsque $N = 5000$ tirs, la profondeur d'ablation augmente autour de 350 - 400 nm. Néanmoins, lorsque le nombre de tirs augmente à $N = 10000$, la profondeur d'ablation atteint le double de la valeur précédente (560-600 nm).

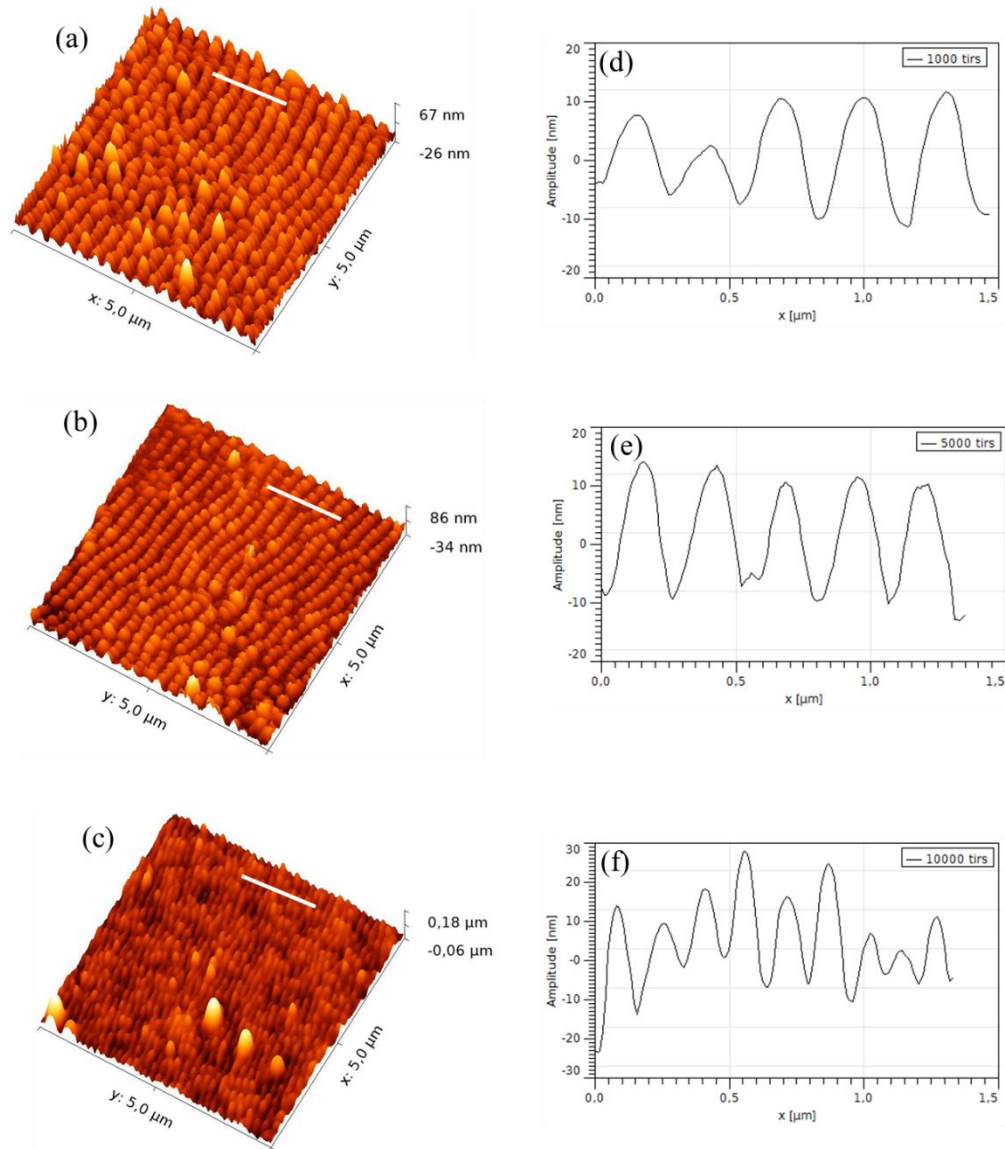


Figure 3.22 Analyse de la morphologie des nanostructures sur Cu(200 nm)/Si après l'irradiation laser ps à la fluence de 30 mJ/cm^2 , 5000 tirs avec (a, d) 1000 tirs, (b, e) 5000 tirs et (c, f) 10000 tirs. Images AFM $5 \times 5 \text{ μm}^2$ (a, b, c) et lignes de profil déduites des images AFM (ligne blanche), montrant la section transverse de la topographie des nanostructures (d, e, f).

Par ailleurs, les amplitudes des nanostructures pour 1000, 5000 et 10000 tirs, telles que déterminées par l'analyse AFM (Figure 3.22) se trouvent autour de la même valeur à environ

20 nm. Notons que ces nanostructures sont observées à des fluences locales différentes. A 1000 tirs, les nanostructures obtenues au centre de la zone d'ablation (figure 3.22(a) et (d)) possèdent une profondeur de ~ 90 nm, tandis que les nanostructures dans le cas de 5000 tirs (figure 3.22(b) et (e)) générées au bord de la zone d'ablation présentent des profondeurs d'ablation de ~ 120 nm. Pour le cas de 10000 tirs dans les figures 3.22(c) et (f)), les nanostructures sont formées à des profondeurs de ~ 240 nm.

3.8 Structure interne des LIPSS

La morphologie dans la section transversale et la transition de phase associée associées à la formation des nanostructures sur CMC ont été analysées par MET. Une attention particulière a été portée à l'évolution des formes de la face vers la section transverse de la zone d'ablation. Cette information peut aider à comprendre les mécanismes de la formation des nanostructures.

3.8.1 Technique

Dans ce travail, un spot d'ablation (figure 3.23) sur la surface de Cu (500 nm)/Si a été produit par un laser (266 nm, 40 ps, 10 Hz) avec 1000 tirs à la fluence de 30 mJ/cm^2 qui est très faible par rapport au seuil d'ablation. Une zone sélectionnée pour l'analyse de section interne est montrée dans la figure 3.23 (a). Dans cette zone, les cônes réguliers sont observés avec un diamètre du cône de ~ 100 nm et une distance entre deux rainures de ~ 270 nm (figure 3.23(b) et (c)). L'amplitude de ces cônes réguliers mesurée par l'AFM est de ~ 20 nm.

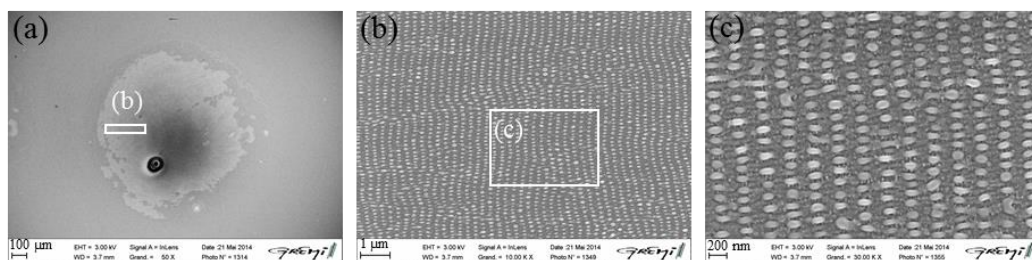


Figure 3.23 Images MEB montrent (a) une zone d'ablation générée avec 1000 tirs à 30 mJ/cm^2 sur Cu(500nm)/Si; zone sélectionnée (b) pour l'analyse MET est représentée par le masque de rectangle blanc; (b), (c) sont respectivement les grossissements à $1 \mu\text{m}$ et 200 nm de la zone analysée par MET

Afin d'étudier la section transversale et la surface des cônes de la zone sélectionnée, l'échantillon est préparé de deux manières différentes selon deux axes (figure 3.24). Pour l'observation de face, une découpe de 2,5 mm de côté est réalisée autour de chaque spot d'ablation, à la scie diamant. En section transverse la technique utilisée est celle du Sandwich

décrite par J. Ayache en 2007 [23]. L'observation au MET nécessitant une épaisseur maximale de quelques dizaines de nanomètres, les échantillons sont ensuite aminci mécaniquement grâce à un système de polissage semi-automatique utilisant des disques de carbure de silicium jusqu'à une épaisseur de 50 μm . Enfin, un amincissement par polissage ionique de faible énergie (Système Ion Polishing, modèle 691 de GATAN, USA) permet d'aboutir à la transparence aux électrons.

Toutes les analyses de la section transverse ainsi que de la surface sont réalisées sur un Microscope Electronique à Transmission (MET), CM20 Philips opérant à 200 kV et équipé d'un filament Lab6.

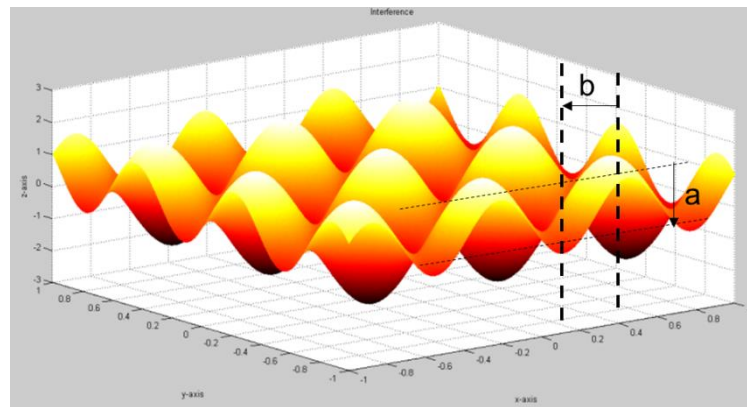


Figure 3.24 *Illustration de deux positions d'analyse de structure en 'plan parallèle' (a) et en plan 'perpendiculaire' (b) des cônes réguliers (Selon l'amincissement réalisé on peut se situer soit à la crête soit à la base de ces cônes).*

3.8.2 Structure en plan parallèle des cônes réguliers

La figure 3.25(a) présente la structure amorphe et cristalline de surface des cônes réguliers obtenus sur les CMC. Le grossissement de la surface des deux cônes (les masques carrés bleus dans la figure 3.25(a)) est présenté dans les figures 3.25 (b) et (c).

Nous observons que le cône de la figure 3.25 (b) se compose principalement d'une région fortement déformée qui fusionne en cuivre cristallin au centre du cône ; tandis que le bord du cône est une région de mélange de cuivre cristallisé et amorphe. Néanmoins, le cône dans la figure 3.25 (c) présente seulement une région fortement déformée du cuivre cristallin. Selon l'amincissement réalisé on peut se situer soit à la crête des cônes réguliers qui présentent des phases polycristallines alors qu'à la base ils montrent la présence d'une zone amorphe autour des nanostructures. Ceci est confirmé par la mesure du diamètre plus important (200 nm) dans la figure (b).

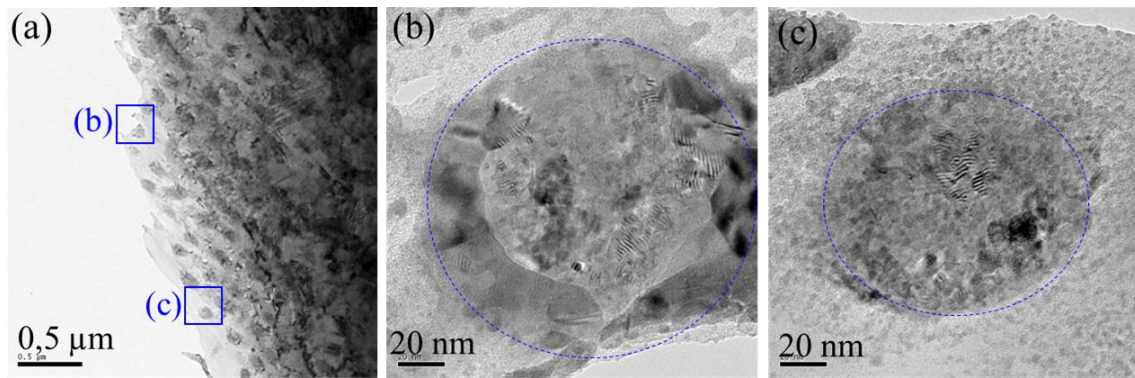


Figure 3.25 Images MET à haute résolution des cônes réguliers sur Cu(500nm)/Si induites par laser ps à la fluence de 30 mJ/cm^2 , 1000 tirs (a); Figures (b) et (c) montrent le grossissement du cône aux positions (b), (c) dans la figure (a).

3.8.3 Structure interne en plan perpendiculaire des cônes réguliers

La figure 3.26 montre les images MET haute résolution de la section transverse de deux cônes à la zone sélectionnée dans le spot d'ablation (figure 3.23). Dans ce cas, un diamètre et une hauteur du cône 1 (figure 3.26(b)) sont estimés respectivement à 70 et 10 nm. Un diamètre et une hauteur du cône 2 (figure 3.26(c)) sont respectivement de 94 et 20 nm. La distance entre ces deux cônes mesurés par MET est de 150 nm. Ces analyses sont en bon accord avec les résultats analysés par MEB et AFM présentés dans les paragraphes précédents. La figure 3.27 présente plan de diffraction du cône qui confirme le cuivre cristallin. Le détail de la structure de ces cônes est également présenté dans la figure 3.28.

Les deux micrographies présentent les mêmes structures des différentes particules cristallisées. Principalement on distingue la présence de grains avec des orientations différentes des réseaux. Néanmoins, les particules cristallisées dans le deuxième cône semblent plus dense que dans le cas du premier cône probablement du à la position de la surface analysée par rapport au cône (sommet ou base).

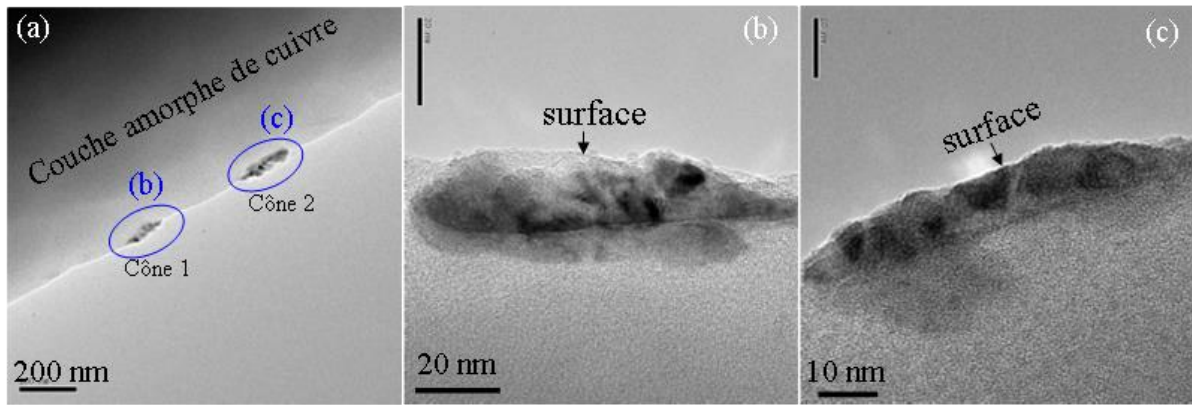
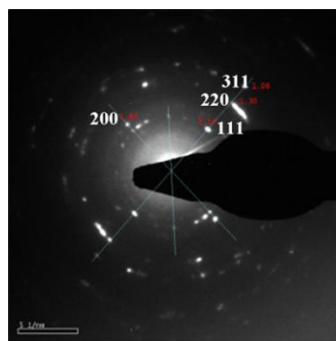


Figure 3.26 Images MET de la section tranverse de deux cônes réguliers sur Cu(500nm)/Si induits par laser ps à la fluence de 30 mJ/cm^2 , 1000 tirs (a); Figures (b) et (c) montrent le grossissement de la section tranverse du cône aux positions (b), (c) dans la figure (a).

L'étude TEM des cônes réguliers sur la surface des CMC nous éclaire sur les changements internes complexes du réseau cristallin au cours du processus de l'ablation et de la formation de structure. En effet, le centre du cône est dans tous les cas la région principale de présence de la phase de cuivre cristallin. Le bord du cône est la région de mélange des phases cristallines et amorphes. Cela suggère la présence d'un front de recristallisation et par conséquent la formation de phases liquides même à des fluences énergétiques très faibles. Les propriétés internes du cône dans cette étude sont donc utiles pour comprendre les mécanismes physico-chimiques. La discussion d'un modèle de formation dans le chapitre 4 s'appuiera sur les constats de cette analyse.



D mesurée ($\pm 0,05 \text{ \AA}$)	Correspondance (h k l) de cuivre
2,14	1 1 1
1,84	2 0 0
1,30	2 2 0
1,06	3 1 1

Figure 3.27 Diagramme de diffraction du cône et les paramètres mesurés correspondant hkl de cuivre.

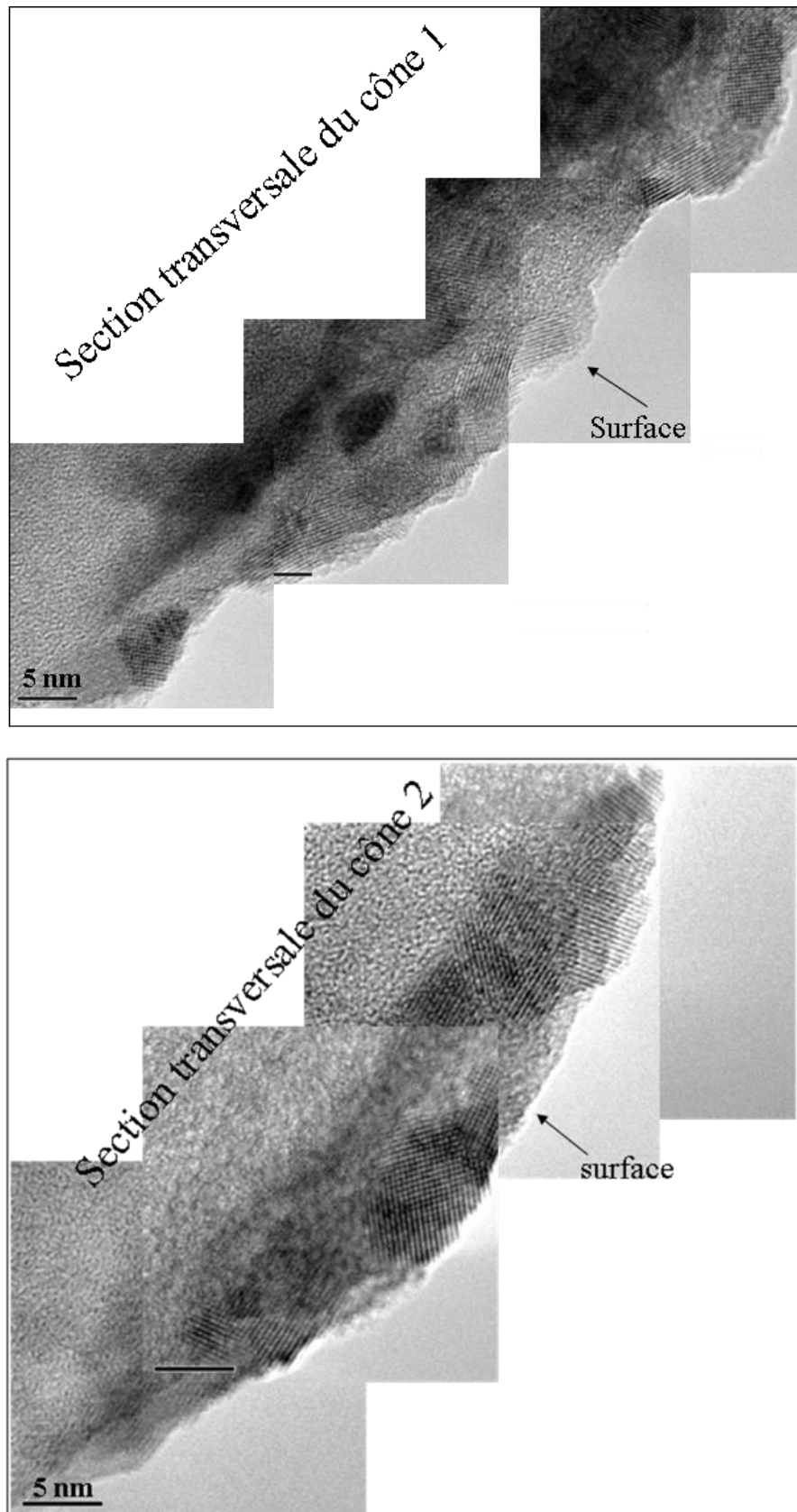


Figure 3.28 Images MET de haut résolution de la section transversale du cône 1 (gauche) et cône 2 (droit) dans la figure 5.9(a)), montrant les différentes particules cristallisées.

3.9 Conclusion

La présente étude se concentre sur le rôle important de l'accumulation pulsée dans l'ablation de surface, ainsi que sur la formation des LIPSS dans les CMC sous irradiation laser nano et picoseconde. En effet, les seuils d'ablation des CMC ont été mesurés pour un nombre de tirs laser variant de 1 à 1000. Ce seuil d'ablation est également fonction du nombre de tirs laser. Pour le cas du Cu/Si, la fluence seuil est déterminée proche de $190 \pm 10 \text{ mJ/cm}^2$. Dans le cas du Cu/verre, la fluence seuil est plus faible au voisinage de $150 \pm 10 \text{ mJ/cm}^2$. Les coefficients d'incubation ont été estimés à 0.63 ± 0.02 et 0.70 ± 0.02 respectivement pour les films Cu/Si et Cu/verre. De plus, des micro et nanostructures différentes sur les films minces de cuivre ont été observées. En effet, les microstructures de plissement et les 'ripples' classiques avec une période spatiale proche de la longueur d'onde du faisceau laser (environ 266 nm) ont été produit en régime nanoseconde. En régime picoseconde ces mêmes micro et nanostructures ont été fabriqués en plus des cônes réguliers.

Par ailleurs, dans le cas du laser ps, les modifications de la morphologie de surface ont été observées en fonction de la taille du spot laser, de la fluence laser et du nombre tirs. La formation des LIPSS à structure régulière, attribuée à la diffusion des ondes capillaires (convection Marangoni), est observée sur la zone de fusion. Les structures LSFL ont été fabriquées avec une période spatiale de 266 nm et une orientation perpendiculaire à la polarisation du laser. Les structures HSFL ont été observées avec une période spatiale de 120 nm et une orientation parallèle à la polarisation du laser. Egalement une nanostructuration mixte (LSFL, HSFL et des cônes réguliers) a été générée dans certaines zones intermédiaires. Nous avons résumé toutes ces topologies de surface sur des cartographies pour identifier les zones de leur production en fonction des paramètres laser : nombre et tirs et fluence.

Les analyses AFM et MET nous ont apporté des informations complémentaires sur les structurations 3D notamment. Selon les doses énergétiques locales nous avons pu observer une évolution de la taille caractéristique des nanostructures ainsi que de leur amplitude. Des périodes spatiales aussi petites que 60 nm ont pu être identifiées. L'état poly-cristallin des cônes nanométriques (protrusions) a été confirmé par les analyses MET. Les parties amorphes sont plus présentes au fond des nanostructures, mais l'existence de petites particules cristallines dans cette zone ne peut pas totalement être exclue.

Références

- [1] J. M. Liu, *Simple technique for measurement of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, Opt. Lett. 7 (1982) 196.
- [2] J. Jandeleit, G. Urbasch, H. D. Hoffmann, H. G. Treusch, E. W. Kreutz, *Picosecond laser ablation of thin copper films*, Appl. Phys. A 63, (1996) 117-123.
- [3] J. Bonse, S. Baudach, W. Kautek, E. Welsch, J. Krüger, *Femtosecond laser damage of a high reflecting mirror*, Thin Solid Films 408 (2002) 297-301.
- [4] H. W. Choi, D. F. Farson, J. Bovatsek, A. Arai, D. Ashkenasi, *Direct-write patterning of indium-tin-oxide film by high pulse repetition frequency femtosecond laser ablation*, Appl. Opt. 46 (2007) 5792-5798.
- [5] C. Unger, J. Koch, L. Overmeyer, B. N. Chichkov, *Time-resolved studies of femtosecond-laser induced melt dynamics*, Optics Express 20 (2012) 24864-24872.
- [6] S. Kuper, M. Stuke, *Femtosecond UV excimer laser ablation*, Applied Physics B, 44 (1987) 199 – 204.
- [7] S. Kuper, M. Stuke, *UV Excimer laser ablation of polymethylmethacrylate at 248 nm: Characterization of incubation sites with fourier transform ir- and uv-spectroscopy*, Applied Physics A, 49 (1989) 211 – 215.
- [8] Y. Jee, M. Becker, R. Walser, *Laser-induced damage on single-crystal metal surface*, J. Opt. Soc. Am. B 5 (1988) 648 – 659.
- [9] J. Gudde, J. Hohlfeld, J. G. Muller, E. Matthias, *Damage threshold dependence on electron – phonon coupling in Au and Ni films*, Applied Surface Science, 127 – 129 (1998) 40 – 45.
- [10] J. Bonse, J. M. Wrobel, J. Kruger, W. Kautek, *Ultra-short-pulse laser ablation of indium phosphide in air*, Applied Physics A, 72 (2001) 89 – 94.
- [11] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, D. Ashkenasi, *Ultra-short-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation*, Applied Physics A 69 (1999) S373 – S376.
- [12] J. B. Nielsen, J. Savolainen, M. S. Christensen, P. Balling, *Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates*, Applied Physics A 101 (2010) 97 – 101.
- [13] P.T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, T. J. Glynn, *The effect of damage accumulation behaviour on ablation threshold and damage morphology in ultrafast laser*

- micro-machining of common metals in air*, Applied Surface Science 233 (2004) 275 – 287.
- [14] J. Kruger, S. Martin, H. Madebach, L. Urech, T. Lippert, A. Wokaun, W. Kautek, *Femto- and nanosecond laser treatment of doped polymethylmethacrylate*, Applied Surface Science 247 (2005) 406 – 411.
- [15] S. E. Kirkwood, A. C. Popta, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Single and multiple shot near-infrared femtosecond laser pulse ablation thresholds of copper*, Appl. Phys. A 81 (2005) 729.
- [16] M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, S. Sakabe, *Crystal structures on a copper thin film with a surface of periodic self-organized nanostructures induced by femtosecond laser pulses*, Phys. Rev. B 83 (2011) 235413.
- [17] P. Keil, D. Ltzenkirchen, R. Hecht, Frahm, *Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS*, AIP Conf. Proc. 882 (2007) 490.
- [18] A. Lahmar, N. Hmina, Y. Scudeller, J.P. Bardon, *Effects of substrate surface treatments on their adhesion and thermal contact resistance*, Thin Solid Films 325 (1998) 156.
- [19] J. Martan, N. Semmar, C. Leborgne, P. Plantin, E.L. Menn, *Thermal characterization of tungsten thin film by pulsed photothermal radiometry*, Nanoscale Microscale Thermophys. Eng. 10 (2006) 333.
- [20] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 2nd Edition, Springer Berlin (1996).
- [21] F. Costache, M. Henyk, J. Reif, *Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation*, Applied Surface Science, 208-209 (2003) 486.
- [22] G. D. Tsibidis, M. Barbeberoglou, P. A. Loukakos, E. Stratakis, C. Fotakis, *Dynamic of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions*, Phys. Rev. B 86 (2012) 115316.
- [23] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Erhet, D. Laub, *Guide de Préparation des échantillons pour la Microscopie électronique en transmission*, Tome II. TEM SAM PREP. (2007) 77.

Chapitre 4 : Etude de la dynamique de la formation des nanostructures par méthode RRT

4.1 Introduction

Après la mise en œuvre du dispositif expérimental ainsi que l'étude du seuil d'ablation et des morphologies de surface induites par l'impulsion laser, présentées dans les chapitres précédents, nous allons nous intéresser aux signaux de réflectométrie observés en temps réel pendant et après l'interaction laser - matière à l'échelle de la nanoseconde et picoseconde.

Afin de corrélérer l'origine de la formation des diverses nanostructures à des états thermodynamiques différents, il nous a semblé judicieux de coupler l'analyse des signaux de réflectivité (RRT) au processus dynamique d'apparition des LIPSS. En effet nous avons démontré dans le chapitre précédent que ces nanostructures peuvent apparaître grâce à l'effet d'incubation à valeurs de fluences laser largement plus faible que le seuil d'ablation. La méthode RRT pourrait nous aider à situer les niveaux d'énergie par rapport à des transitions telles que le phénomène de fusion aux échelles pico et nanosecondes.

La synthèse des résultats obtenus dans ce chapitre est organisée en fonction de la fluence et du nombre de tirs laser :

- + Les changements d'états (fusion, évaporation, décollement) de la surface irradiée.
- + La formation des plissements à la surface de CMC induits par l'impulsion laser ns.
- + Les changements dynamiques de la réflectivité durant la formation des LIPSS induits par l'impulsion laser ps.

Enfin, à partir de ces analyses, nous tenterons de présenter un modèle physique qui permet d'expliquer les mécanismes de base qui conduisent à l'organisation spatiale des nanostructures périodiques sur une CMC.

4.2 Analyse des signaux RRT sur des CMC en régime laser nanoseconde

4.2.1 Conditions expérimentales

Dans le but de mesurer les variations de la réflectivité de surface, le faisceau laser sonde He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$) est réglé de façon à sonder la surface irradiée par le laser pompe nanoseconde (266 nm, 10 ns, 1 Hz). Le diamètre du spot du laser pompe à la surface de l'échantillon est d'environ 3 mm après passage dans une lentille plan – convexe de 200 mm de

focale (annexe B5). Le faisceau sonde est focalisé à un angle d'incidence de 30° de façon à recouvrir une partie de la zone focale du faisceau laser pompe. L'énergie déposée par le laser sonde à la surface est de 15 mW, avec un diamètre de 0,6 mm. Cette énergie du laser He-Ne n'induit pas de modification de la surface du film mince de cuivre. La réflexion spéculaire He-Ne se propage en passant un filtre d'interférence à bande étroite pour arriver sur la photodiode rapide (G4176-03 Hamamatsu). Pour rappel, l'ensemble du dispositif expérimental est présenté dans le chapitre 2 section 2.5.

Nous avons choisi de réaliser des changements d'états sur des CMC déposées sur un substrat de verre et/ou de silicium. L'influence de l'énergie laser, l'épaisseur de CMC et le nombre de tirs sur le seuil énergétique de changement de phase a été étudiée. Le tableau 4.1 résume les différentes gammes et conditions expérimentales de cette étude.

Paramètres expérimentaux	
Fluence laser	100 – 300 mJ/cm ²
Nombre de tirs	1 – 150 tirs
Epaisseur du film mince de cuivre	200 – 1000 nm
Substrat	Silicium et verre

Tableau 4.1 Conditions expérimentales pour l'étude des changements d'états de la surface des CMC induits par l'impulsion laser ns.

4.2.2 Effet de la fluence laser et de l'épaisseur des CMC

La figure 4.1 montre les signaux RRT bruts (non normalisés) sur la surface Cu(500nm)/verre aux fluences 100-300 mJ/cm². Ces signaux de réflectivité montrent une variation négative du signal RRT correspondant à la présence d'une structure métallique. À faible fluence 100 mJ/cm², la réflectivité de surface mesurée chute et revient à sa valeur initiale dans l'échelle de temps de la mesure. Ce comportement a été expliqué par Boneberg et al. [1] : en raison de l'énergie absorbée, la température de cette couche de surface augmente et ainsi la fréquence des collisions va s'amplifier pour provoquer une diminution de la réflectivité. Pour une fluence laser de 200 mJ/cm², la réflectivité de surface chute plus significativement et ne retrouve pas sa valeur initiale. Ce signal indique que la CMC est partiellement décollée du substrat de verre, ce qui peut être également observée à l'œil nu après l'irradiation. Lorsque la

fluence laser augmente encore à 300 mJ/cm^2 , la CMC est complètement décollée : le signal RRT correspondant est essentiellement réfléchi par le substrat de verre et revient à un niveau nettement inférieur en raison de la faible réflexion du verre. Ce comportement est facilement interprétable grâce aux valeurs très distinctes des réflectivités de la CMC et du substrat de verre (chapitre 2 - tableau 2.1). En effet, dans le spectre du visible, la réflectivité du cuivre est beaucoup plus forte que celle du verre correspondant à 75% et 10% respectivement [2]. Pour une épaisseur fixe, les signaux RRT montrent une intensification du décollement de la couche en fonction de la fluence. Notons que les plissements sont faiblement détectables sur le segment du signal en phase de refroidissement (typiquement à partir de $1 \mu\text{s}$).

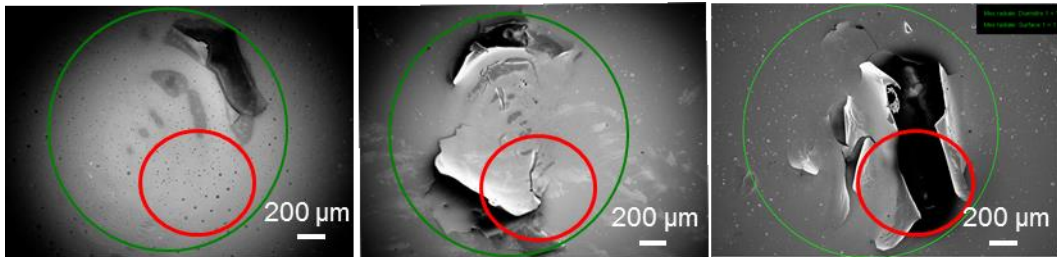
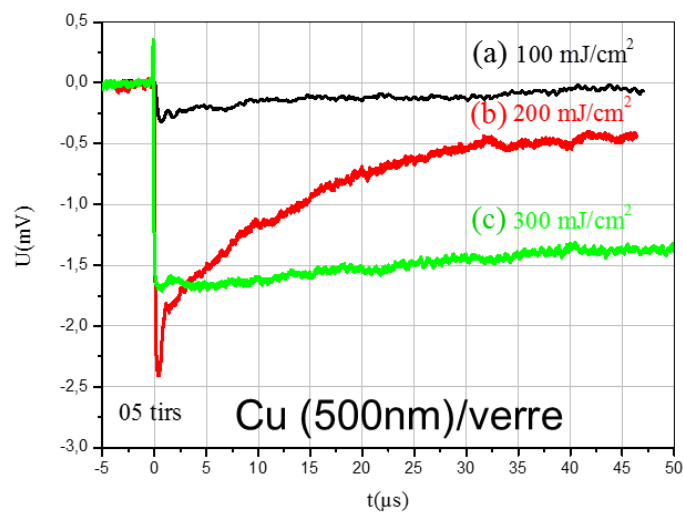


Figure 4.1 Signal de réflectivité de la surface Cu(500)/verre et les images MEB après irradiation par laser ns à 100, 200 et 300 mJ/cm^2 avec 5 tirs.

Par ailleurs, les comportements des signaux RRT précédents sont également observés avec des valeurs d'épaisseur différentes. La figure 4.2 présente les signaux RRT à la fluence 200 mJ/cm^2 avec trois épaisseurs de CMC. Ces signaux montrent que la réflectivité chute fortement dans la phase de chauffage, et ne revient pas à sa valeur initiale après la séquence de refroidissement, et une partie de la CMC correspondante est également décollée. Le décollement de CMC augmente lorsque la diminution de l'épaisseur de la couche mince. Ce

phénomène peut être expliqué par l'effet cavitation observé par d'autres auteurs notamment sur des couches très minces (<100 nm) en interaction avec des faisceaux laser fs [3].

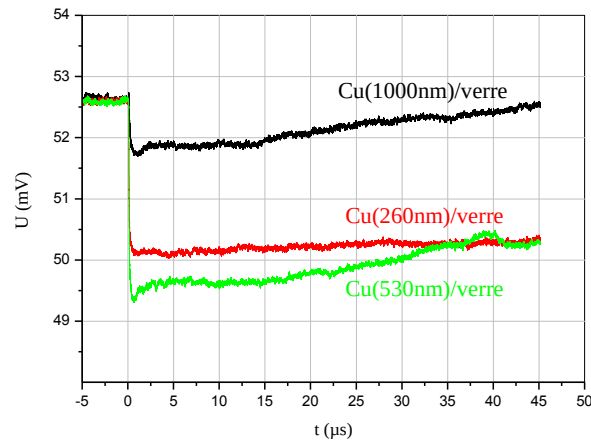


Figure 4.2 Signal de réflectivité de la surface de CMC sur verre après irradiation par laser ns à 200 mJ/cm^2 et 1 tir en fonction du temps avec l'épaisseur des CMC de 260 nm, 530 nm et 1000 nm.

4.2.3 Effet du nombre de tir laser et de la nature des substrats

Les résultats de la section précédente nous indique que les meilleures conditions pour l'étude de l'effet de l'accumulation des tirs laser sont :

- + une fluence laser de 200 mJ/cm^2 , qui est favorable à la fusion.
- + une épaisseur de couche de 1000 nm, qui n'est pas favorable au décollement de la couche mince.

La figure 4.3 montre la réflectivité d'une CMC déposée sur deux substrats différents du silicium et du verre, en fonction du nombre de tirs. Les figures 4.3 (c) et (d) présentent les grossissements du signal de réflectivité des figures 4.3 (a) et (b).

Lorsque le nombre de tirs laser est augmenté, le signal de réflectivité (figure 4.3a) ne revient pas à sa valeur initiale dans la gamme de temps mesurée (i.e. $50 \mu\text{s}$). Le décalage de plus en plus important du signal RRT indique clairement un phénomène de cavitation qui provoque le décollement progressif de la couche de Cu en fonction du nombre de tir laser (1 à 150 tirs). La variation du signal TRR (4 mV et 9 mV respectivement) est une bonne signature de ces phénomènes [4]. De plus la présence d'un pic avant la formation du plateau traduit ici précisément une microdéformation de la surface (rebond) qui représente la réflexion de l'onde de pression au niveau de l'interface couche mince substrat. Dans le cas de Cu(1000nm)/Si

(figure.4.3b), la cinétique de fusion devient le mécanisme dominant et les signaux RRT évoluent vers leurs valeurs initiales après une variation négative typique. Il faut noter dans la figure.4.3b que les fluctuations des signaux RRT avec une période de 5 μs sont facilement détectées et indiquent « in-situ » la formation de plissements à la surface, ce qui est un diagnostic très original à ce niveau de l'étude, car capable de prédire la nature de la déformation des surfaces à des instantes post-irradiations mais très courts (échelle de quelques microsecondes). De façon plus générale la méthode RRT aide à comprendre au moins qualitativement la réorganisation de l'énergie de surface dans les deux cas d'étude précédents.

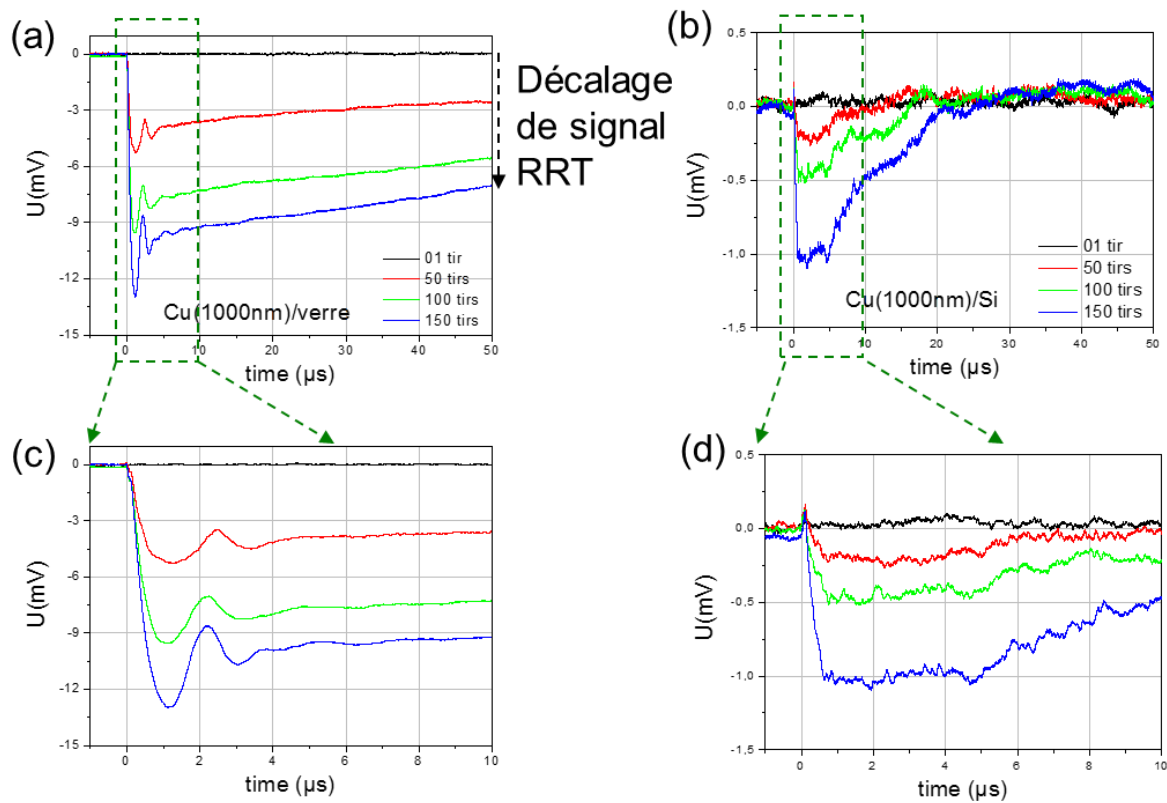


Figure 4.3 Signal de réflectivité de la surface de Cu après irradiation laser ns à une fluence de 200 mJ/cm^2 à $N = 1 - 150$ tirs sur (a) Cu(1000 nm)/verre et (b) Cu (1000 nm)/Si. Figure (c), (d) grossissement du signal de réflectivité des figures (a) et (b) respectivement. Détection sur le signal RRT d'instabilité de plissements sur la figure b, et estimation de la durée de fusion sur la figure d.

Le silicium étant un meilleur conducteur thermique ($150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) que le verre ($0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), les ondes thermiques peuvent se propager beaucoup plus en profondeur dans le substrat. Par conséquent, la chaleur confinée dans la CMC déposée sur le substrat de silicium devrait être plus faible que dans le cas d'un substrat de verre. Ce phénomène explique l'énorme différence de la durée de fusion entre les échantillons de Cu/Si et de Cu/verre. Autrement, dans

les mêmes conditions laser (fluence et nombre de tir laser), des CMC sur substrat de verre ont été décollées plus facilement que sur substrat de silicium, comme le montrent les figures 4.3 et 4.4.

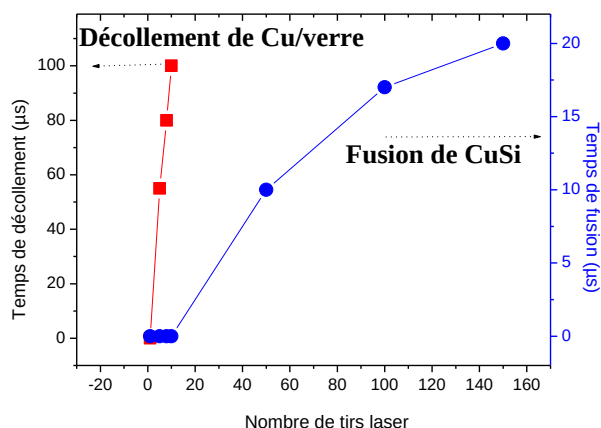


Figure 4.4 Durée de fusion et de décollement en fonction du nombre de tirs pour la surface de Cu(1000 nm)/Si (gauche) et Cu(1000 nm)/verre (droite) à partir de signaux RRT. Fluence laser à 200mJ/cm²

Nous nous intéressons ici à étudier plus spécifiquement les signaux RRT corrélés à la formation des plissements dans le cas des CMC sur les deux substrats d'étude (silicium et verre).

Pour une fluence plus faible ($< 200 \text{ mJ/cm}^2$), aucune variation de réflectivité n'est observée (figure 4.1) du fait que la densité d'énergie apportée par le laser UV n'est pas suffisante pour créer des plissements.

Pour une fluence de 200 mJ/cm^2 , la variation temporelle de la réflectivité est différente : Dans un premier temps elle présente une chute brutale, puis, sa valeur augmente pour atteindre un plateau présentant des instabilités périodiques. Cette chute de réflectivité n'est pas due au décollement de la couche au niveau de l'interface mais à une modification de sa température de surface qui engendre une diminution de sa réflectivité comme pour tous les métaux. Par la suite, les oscillations périodiques de la réflectivité qui apparaissent pendant la phase de re-solidification sont caractéristiques de la formation des plissements à la surface de cuivre. Après 5 tirs laser dans le cas Cu(1000 nm)/verre, le signal RRT montre la formation des plissements micrométriques avec une période temporelle d'environ $5\mu\text{s}$, ayant une amplitude de 0,1 mV. Ce signal RRT est montré sur la figure 4.5(a) et l'observation MEB correspondante sur figure 4.5(b). Cette image MEB montre une période spatiale des plissements de 17 - 54 μm . Dans le

cas Cu(1000 nm)/Si, la formation des plissements avec une période temporelle d'environ 5 μ s est également obtenue après 70 tirs laser (figure 4.6).

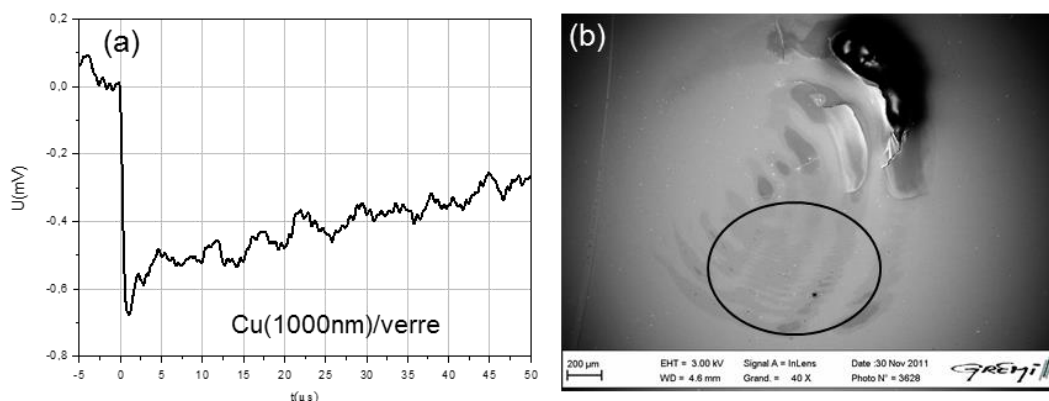


Figure 4.5 (a) Signal de réflectivité de la CMC après irradiation par laser ns à 200 mJ/cm² et 5 tirs ; (b) Image MEB correspondant. Le cercle correspond à la position du faisceau laser sonde (He-Ne)

Afin d'expliquer ce phénomène, dans des travaux expérimentaux, Bloch et al. [5] ont suggéré que la température de la zone irradiée continue de croître après le début du processus de fusion. Après l'arrêt de l'irradiation laser (quelques ns), ce processus de fusion se produit sur un temps relativement court (1 à 5 μ s) suivi du processus de resolidification sur des temps plus importants (plusieurs dizaines de μ s). Par conséquent, la formation de microstructures en fonction du temps est bien obtenue ici dans ce dernier processus de resolidification et aisément observée sur le signal RRT correspondant.

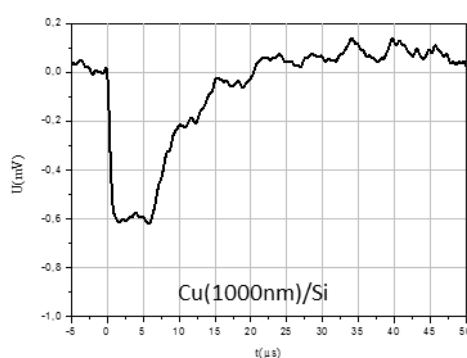


Figure 4.6 Signal de réflectivité de la CMC après irradiation par laser ns à 200 mJ/cm² et 70 tirs.

4.3 Analyse des signaux RRT sur des CMC en régime laser picoseconde

4.3.1 Conditions expérimentales

Pour étudier l'effet de la durée de l'impulsion picoseconde sur le changement d'état de la surface du CMC, nous utilisons également le système expérimental comme dans le cas du laser nanoseconde. En effet, le faisceau laser sonde He-Ne (632 nm, 15 mW) est réglé de façon à sonder la surface irradiée par le laser pompe picoseconde (266 nm, 42 ps, 10 Hz). Précisons toutefois que la photodiode ultra-rapide utilisée ici (ALPHALAS- G7096) possède un temps de réponse de 35 ps. L'échantillon utilisé dans ce cas est constitué d'une CMC déposée sur un substrat de verre et/ou de silicium, avec une épaisseur de 500 nm. Les changements d'états des CMC sont étudiés en fonction du nombre de tirs à des fluences laser inférieures du seuil d'ablation déterminé dans les sections précédentes. Les conditions expérimentales utilisées dans le cas du laser ps sont résumées dans le tableau 4.2. Précisons que nos signaux de réflectivité dans cette section sont normalisés par rapport à la réflectivité d'un miroir parfait dans le spectre du visible.

Type d'échantillon	Cuivre/silicium et cuivre/verre
Fluence laser, taille de spot	20 – 120 mJ/cm ² , 1200 µm
Nombre de tirs	1 – 5000 tirs
Epaisseur du film mince de cuivre	500 nm
Substrat	Silicium et verre

Tableau 4.2 Conditions expérimentales pour l'étude des changements d'états sur la CMC induits par l'impulsion laser ps.

4.3.2 Effet du nombre de tirs

La figure 4.7a montre les signaux RRT de la surface Cu(500nm)/Si obtenus à la fluence 120 mJ/cm² avec N = 1 - 5 - 10 tirs. Ces signaux de réflectivité montrent une variation négative du signal RRT correspondant à la structure métallique de couches minces. Lorsque le nombre de tirs laser est augmenté, le signal de réflectivité ne revient plus à sa valeur initiale dans la gamme de temps mesurée (i.e. 1,4 µs). Le décalage de plus en plus important du signal RRT en fonction du nombre de tir laser (1 à 10 tirs) indique clairement l'ablation progressive de la

couche de Cu. Figure 4.7b présente le grossissement des signaux RRT de 0 à 120 ns. Nous pouvons constater que la réflectivité diminue rapidement après l'arrivée de l'impulsion laser pompe (de la valeur initiale de 0 à -25 mV), et reste autour de celle correspondant à l'état liquide (réf. 7) pendant 20 nanosecondes avant de diminuer à la valeur correspondant à la phase solide finale recristallisée. Une durée totale de transformation (solide – liquide – solide) de l'ordre de 15 à 40 ns est mesurée. Dans les travaux [7] une interprétation similaire est associée à l'irradiation d'une structure Ge-Te en couche mince sur un substrat de silicium par un laser femtoseconde à 800 nm (Ti : Saphire) en réalisant des expériences pompe-sonde

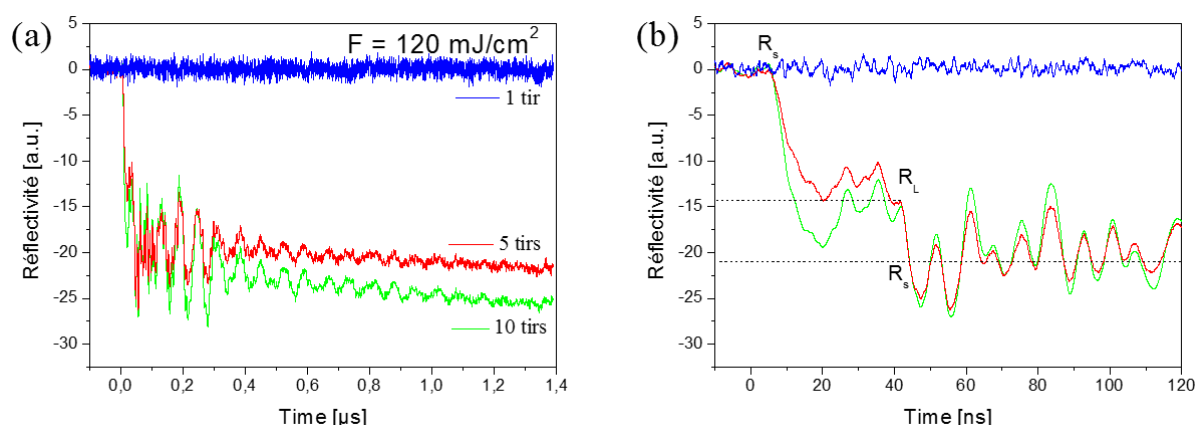


Figure 4.7 (a) Signal de réflectivité de Cu (500nm)/ Si, après irradiation avec une impulsion laser de 42 ps à $F = 120 \text{ mJ/cm}^2$ et $N = 1, 5$ et 10 tirs. (b) montre le grossissement du signal RRT pour les 120 premières ns.

Lorsque le nombre de tir laser est augmenté à 16 tirs (figure 4.8 b), le signal de réflectivité chute (la première crête) vers -14 mV et remonte plus haut que sa valeur initiale (la deuxième crête), et puis re-chute encore à 21 mV à la fin de la mesure à 1,4 μs. Ce signal indique que la partie de CMC correspondant est décollée et la profondeur de pénétration du laser sonde atteint le substrat de silicium. À $N = 50$ tirs (figure 4.8c), le signal de réflectivité reste au-dessus de sa valeur initiale comme le signal de RRT du silicium qui est montré dans le chapitre 2- section 2.4.4. Cela signifie que les CMC sont alors complètement décollées sur le substrat de silicium. Les paramètres caractéristiques des oscillations de la réflectivité, comme le montre les figure 4.7 et figure 4.8 (b, c), ont été évalués systématiquement dans la figure 4.8a. Cette figure présente la réflectivité de la première crête, de la deuxième crête et de la réflectivité à environ 1,4 μs, en fonction du nombre de tirs laser.

À partir de ce dernier graphique, trois régimes différents sont distingués :

Régime I : Le décalage de plus en plus important du signal RRT (signal à 1,4 μ s) indique clairement l'ablation progressive de la couche de Cu en fonction du nombre de tir laser (1 à 10 tirs). Lorsque N augmente de 10 – 16 tirs, le signal de la première crête reste constant, et la réflectivité de la 2^{ème} crête est encore négative. On peut constater la fusion du cuivre pendant ce temps et que la profondeur de pénétration du laser sonde n'est pas suffisante pour atteindre le substrat de Si.

Régime II (16 – 37 tirs) : plus le nombre de tirs laser augmente plus l'ablation augmente et plus la profondeur de pénétration du laser sonde augmente pour arriver au substrat de silicium (signal de la 2^{ème} crête reste supérieur à la valeur initiale). Dans ce régime, la CMC commence à s'ablater mais encore en contact avec le substrat de silicium.

Régime III (37 – 50 tirs) : le signal de la deuxième crête augmente. Les CMC se décolle complètement du substrat de silicium.

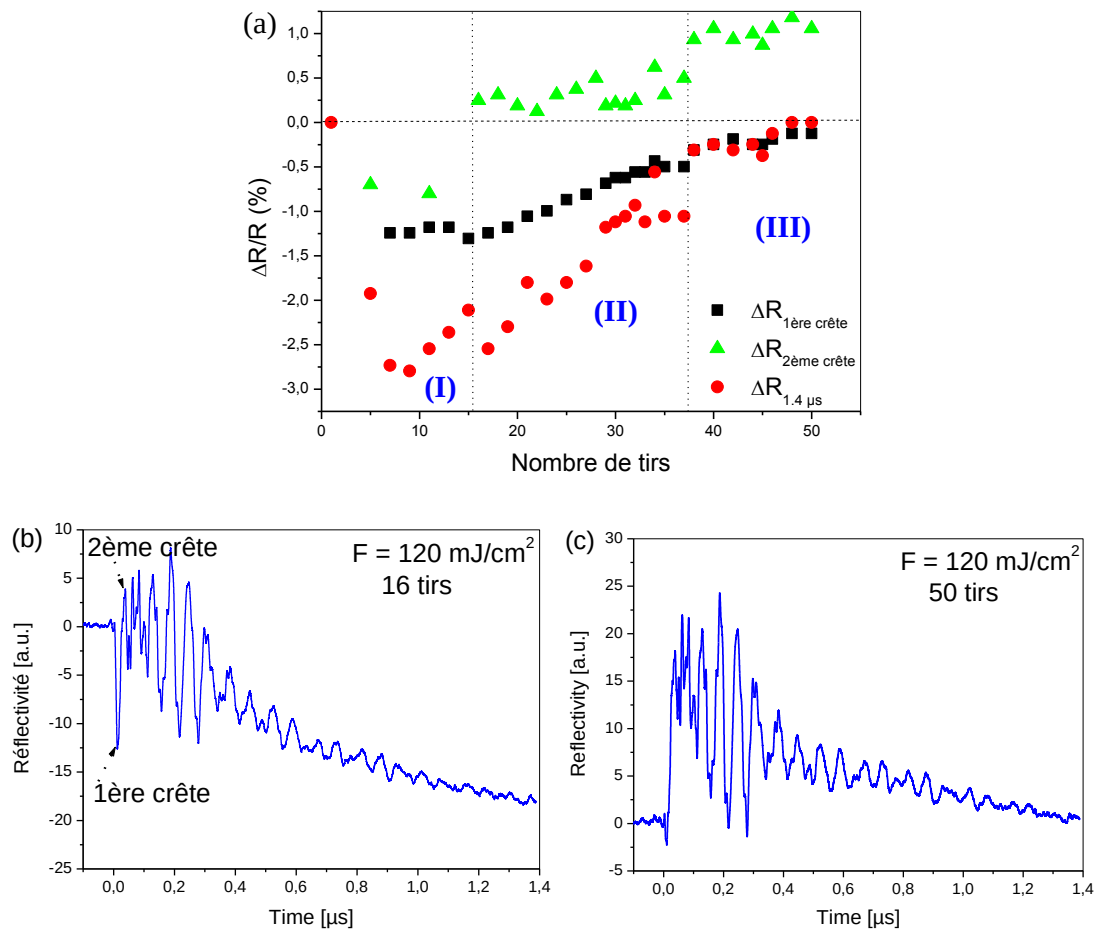


Figure 4.8 Variation de réflectivité de la première crête, de la deuxième crête et du minimum à 1,4 μ s sur CMC en fonction du nombre de tirs laser à $F = 120\ \text{mJ/cm}^2$. (b), (c) sont les signaux de réflectivité à 16 et 50 tirs.

4.3.2 Effet de la fluence laser

Afin d'étudier de manière plus détaillée les changements de réflectivité pour des fluences inférieures au seuil d'ablation, une variation systématique de la fluence du laser a été effectuée. La figure 4.9 montre les réflectivités sur CMC pour les trois différentes fluences de 20, 60 et 120 mJ/cm². La même taille du spot laser pompe est utilisés 1200 µm.

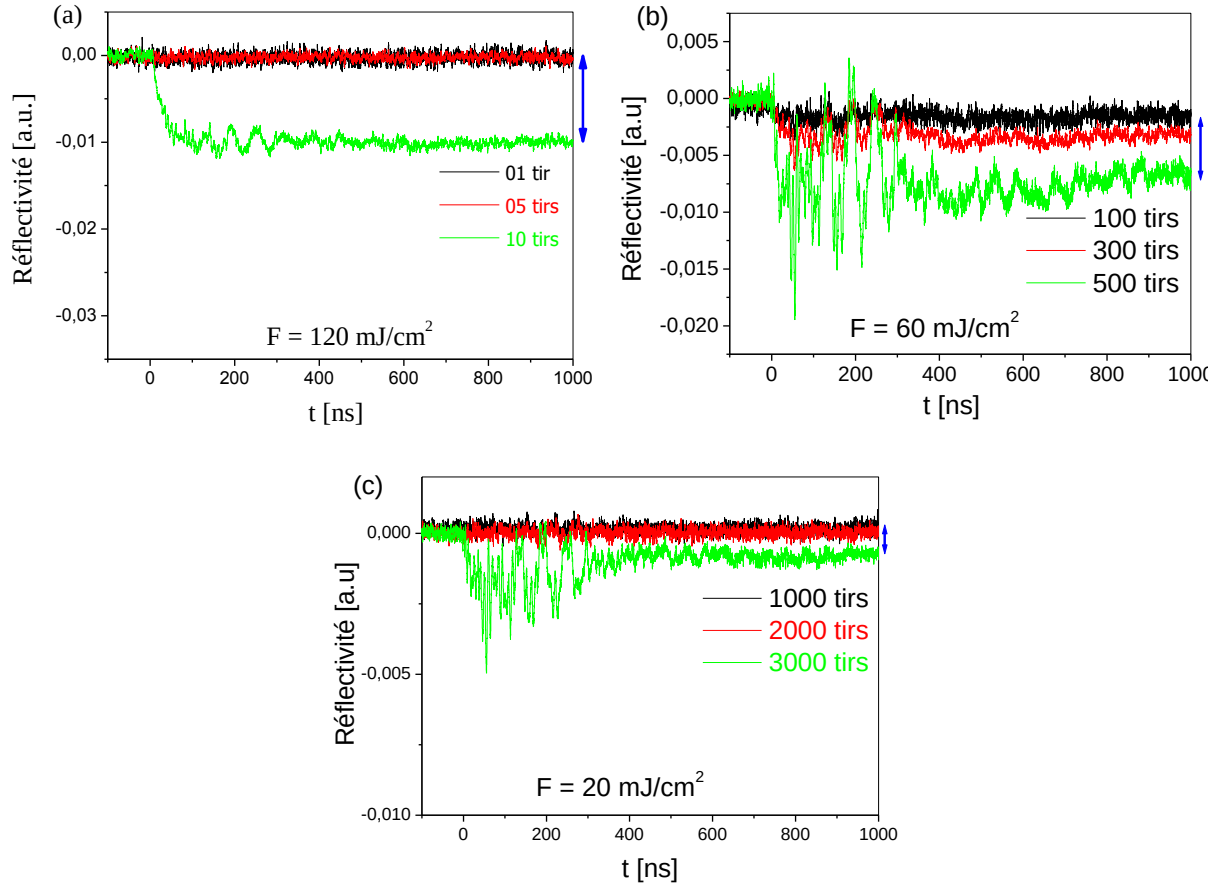


Figure 4.9 Signal de réflectivité de la surface de Cu(500nm)/verre après irradiation laser ps à une fluence de (a) 120 mJ/cm², (b) 60 mJ/cm² et (c) 20 mJ/cm² en fonction du nombre de tirs.

La figure 4.9a montre les signaux de réflectivité à la surface de Cu (500nm)/verre induit par laser ps à la fluence de 120 mJ/cm² (proche du seuil d'ablation estimé à 150 mJ/cm²). À cette fluence, le signal de réflectivité est observé après une séquence de 10 tirs. Un décalage de plus en plus important du signal RRT indique clairement l'ablation progressive de la couche de Cu en fonction du nombre de tir laser (1 à 10 tirs). Lorsque la fluence diminue à une valeur de 60 mJ/cm² (figure 4.9b), le signal de réflectivité ne peut pas s'observer pour N < 100 tirs. L'ablation progressive de la couche de Cu est obtenue par le décalage du signal RRT lorsque

le nombre de tirs augmente de 100 à 500. Pour une fluence est très inférieure au seuil d'ablation (20 mJ/cm^2), le signal de RRT ne peut être détecté qu'à partir de $N > 1000$ tirs (figure 4.9c).

À partir de ces signaux, on peut constater que plus la fluence est proche du seuil d'ablation, plus le décalage du signal RRT est important. En effet, le décalage du signal RRT est 0,001 ; 0,005 et 0,01 respectivement à la fluence de 20, 60 et 120 mJ/cm^2 .

On peut enfin noter le très bon accord entre le résultat de ces signaux RRT et les valeurs des seuils d'ablation (figure 4.10) trouvées à partir des images MEB lors de l'étude de l'effet d'incubation (chapitre 3). En effet, le seuil d'ablation sur la surface de Cu (500nm)/verre est obtenu en fonction du nombre de tirs. Les signaux s'observent seulement lorsque le nombre de tirs est supérieur au seuil d'ablation.

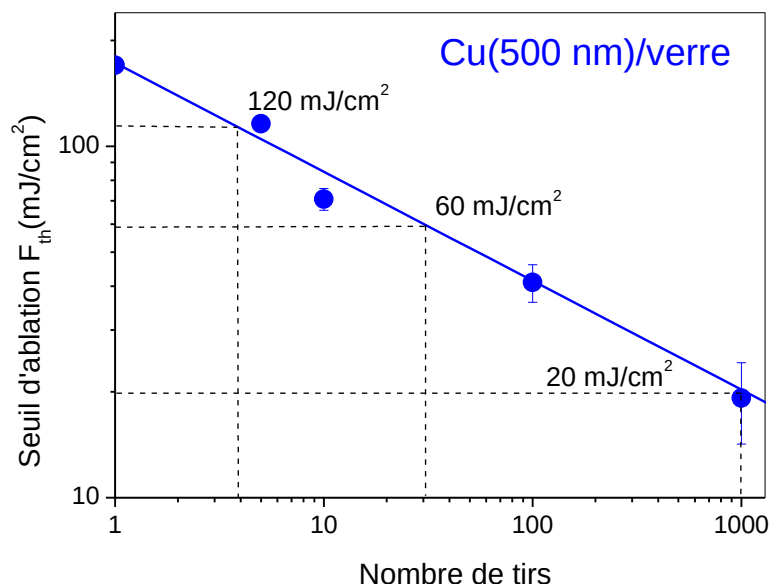


Figure 4.10 *Seuil d'ablation en fonction du nombre de tirs laser sur Cu(500nm)/verre obtenue à partir du images MEB (cf. Figure 3.7 du chapitre 3). On peut voir le bon accord entre les signaux RRT (lignes en pointillé) de la figure 4.9 et la courbe d'incubation.*

4.3.3 Comparaison des signaux de réflectivité en régime pico et nanoseconde

Dans le cas du laser ps, les signaux TRR sont très difficiles à obtenir en raison de l'amplitude faible de la réflectivité, pour les échantillons de Cu. Ceci pourrait être expliqué par l'effet de la durée d'impulsion sur la profondeur de pénétration thermique, mais également par la limite de détection de la photodiode rapide qui n'est que de 35 ps.

Lorsque le faisceau laser irradie la surface de l'échantillon, l'énergie absorbée provoque le chauffage la surface de cuivre par l'interaction photons / réseau. Cette profondeur de pénétration thermique dépend principalement de la durée d'impulsion (τ) et de la diffusivité thermique de la CMC comme présenté dans le chapitre 1. La profondeur de pénétration thermique est estimée à 22 nm et 346 nm pour des durées d'impulsion de 42ps, 10 ns respectivement. Comme confirmé par les calculs sous Comsol Multiphysics, en régime picoseconde va se former une fine zone liquide qui va être favorable à un régime de fusion/ablation sans l'apparition d'un phénomène de cavitation important. Ceci est notamment vrai pour les faibles fluences de travail analysé. En revanche en régime nanoseconde un phénomène de fusion presque totale de la couche va induire au niveau de l'interface un phénomène de fusion/éjection de la matière comme illustré sur la figure 4.11.

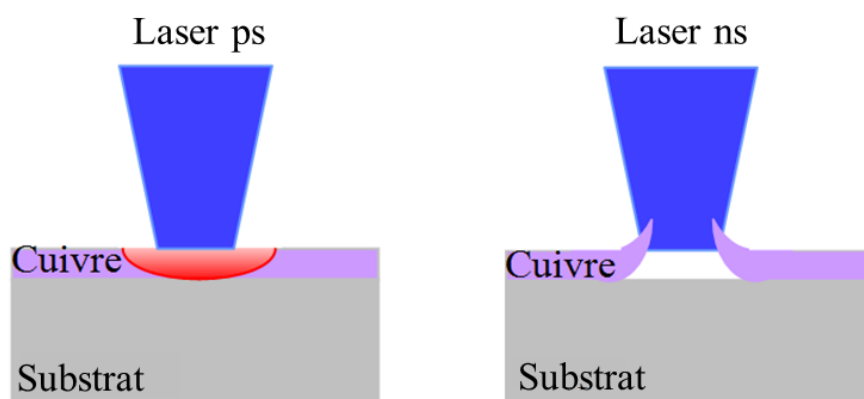


Figure 4. 11 Schéma de la profondeur de pénétration thermique induit par laser ns et ps.

La simulation par un modèle à une température de l'interaction laser nanoseconde mono-tir nous donne en effet des niveaux de températures maximales complètement différentes entre les deux cas comme indiqué en Annexe A2 (Comparaison T° de surface de CMC pour 30 et 300 mJ/cm²).

4.4 Modifications de la réflectivité 'statique' pendant la formation des nanostructures induite par impulsion laser picoseconde

4.4.1 Conditions expérimentales

Afin de comprendre le processus de la formation des nanostructures récemment observée à faible fluence (chapitre 3), nous avons mesuré la réflectivité des CMC irradiés par faisceau laser ps à l'aide d'une variante de la technique RRT déjà présentée dans les paragraphes précédents. Le système expérimental utilisé est le même que celui décrit dans la section 2.5.2.

Le concept consiste ici à mesurer le changement de réflectivité après un certain nombre de tirs laser contrôlé. Pour cela nous utilisons un obturateur mécanique (Model SR540 chopper-controller) pour déclencher l'acquisition de l'oscilloscope pour les mesures de réflectivité dit ici 'statique' contrairement à la précédente qui consiste à relever la variation RRT pendant l'irradiation laser. Par ailleurs, le faisceau laser sonde utilisé peut provenir de deux lasers continus différents : He-Ne, et Cd-He, ce qui nous autorise à travailler avec trois longueurs d'onde différentes pour vérifier la pertinence des résultats de réflectivité obtenus. Les conditions expérimentales pour étudier la réflectivité statique pendant la formation des LIPSS sont reportées dans le tableau 4.3.

Les paramètres		
Laser pompe (266 nm, 42 ps)	Fluence (mJ/cm ²)	20 et 100
	Nombre de tirs (N)	1 - 10000
Lasers sondes	He - Ne	$\lambda = 632$ nm
	Cd - He	$\lambda = 325$ et 442 nm
Echantillon	Epaisseur de la couche (nm)	200 et 500
	Substrat	Silicium et Verre

Tableau 4.3 Conditions expérimentales pour l'étude des changements de réflectivité sur la surface de CMC induit par l'impulsion laser ps.

4.4.2 Cas du laser sonde He - Ne

La figure 4.12 montre le signal de réflectivité statique à la surface de CMC sur deux substrats de silicium et verre en fonction du nombre de tirs laser. Nous observons que après 50 tirs, le signal de réflectivité reste encore à sa valeur initiale, correspondant au fait que la morphologie de surface n'est pas encore modifiée. Lorsque N augmente à 100 tirs, le signal de réflectivité commence à diminuer légèrement et la morphologie de surface commence également à changer comme observé dans l'image MEB qui est insérée à la position N = 100 tirs ; mais l'ablation nécessaire pour former la structure périodique n'est jamais atteinte avec un nombre de tirs de $N < 1000$ (cf Chapitre 3). L'augmentation de N jusqu'à 1000 tirs, permet la formation des nanostructures, ce qui fait chuter la réflectivité notablement (~ 5 mV). La trace

du spot laser pompe apparaît clairement sur la surface de CMC comme on le montre la figure 4.13a. Plus le nombre de tirs augmente, plus la réflectivité diminue et l'ablation de la surface de cuivre augmente (figure 4.13 b et c) avec une organisation différente des nanostructures. A la limite de cette expérience on peut supposer deux phénomènes à l'origine de l'extinction du signal de réflectivité qui peuvent être attribué soit au « dewetting » progressive de la couche mince, ou encore hypothèse en cours de vérification, un changement d'orientation des nanostructures qui agit comme un polariseur de la lumière du faisceau laser sonde au niveau de la surface irradiée.

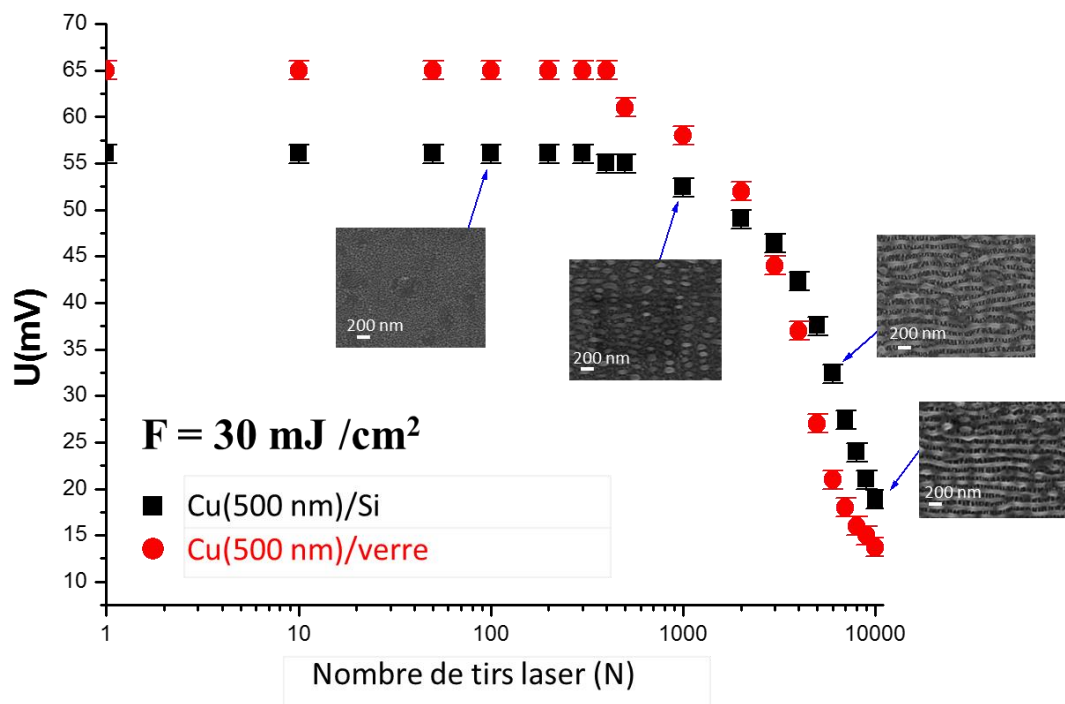


Figure 4.12 Signal de réflectivité de la surface de cuivre (500 nm) sur les substrats de silicium et de verre en fonction du nombre de tirs, à la fluence de 30 mJ/cm^2 .

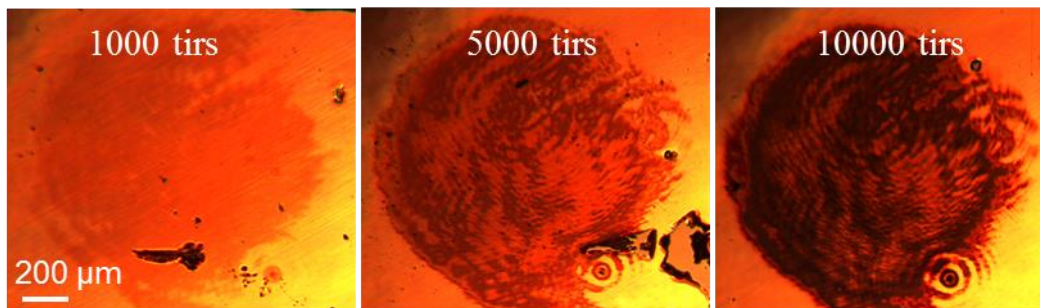


Figure 4.13 Modifications de la morphologie de surface des films minces de cuivre après irradiation laser à $F = 30 \text{ mJ/cm}^2$ avec 1000, 5000 et 10000 tirs.

La figure 4.14 illustre l'évolution de la réflectivité sur la surface des CMC en fonction de l'ablation de la surface irradiée. La réflectivité relative de la surface de CMC non-irradiée est estimée à $\sim 100\%$. Plus le nombre de tirs laser augmente, plus l'ablation de la surface de cuivre augmente et l'intensité du signal de réflectivité en direction de la photodiode diminue.

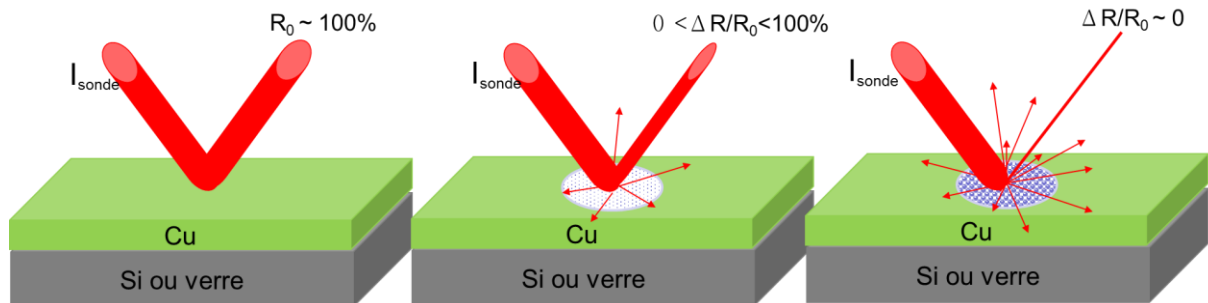


Figure 4.14 Illustration de l'évolution du signal réfléchi à partir d'une CMC en fonction du nombre de tirs laser.

Les résultats ont montré que le changement de réflectivité caractéristique observé en fonction des tirs lasers est corrélé à l'ablation de la surface des CMC et que la formation de nanostructures à la surface de cuivre précède certainement cette phase d'ablation (cf. chapitre 3).

4.4.3 Effet de la longueur d'onde du laser sonde sur la caractérisation de la réflectivité

Afin d'étudier l'effet de la longueur d'onde du laser sonde sur les signaux de réflectivité, nous avons disposé de deux lasers avec des longueurs d'onde différentes (325 nm, 422 nm, 633 nm). La profondeur de pénétration d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend en effet de sa longueur d'onde. La figure 4.15 montre par exemple la longueur d'absorption optique et la réflectivité de Cu et Si en phase solide, pour trois longueurs d'onde différentes (633nm, 442 nm et 325 nm). Cette figure illustre le fait que la profondeur de pénétration d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend de sa longueur d'onde et que la réflectivité de la surface en dépend également.

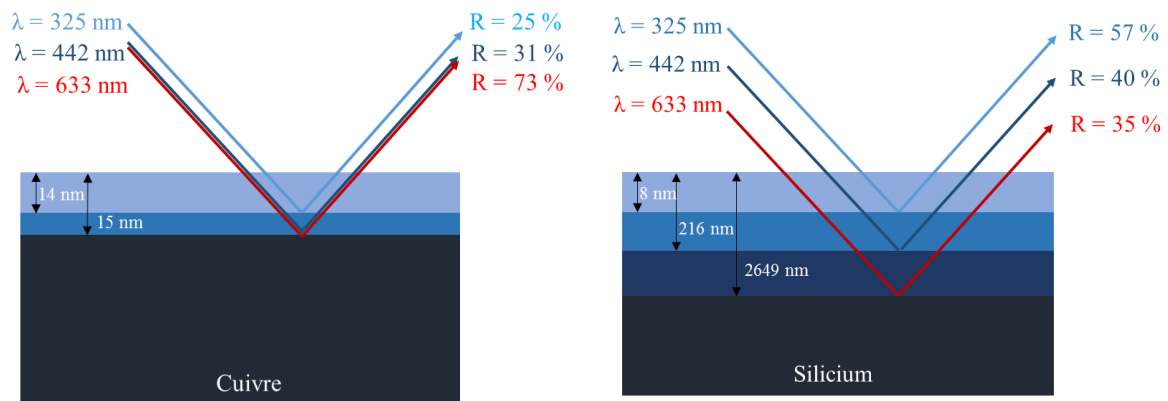


Figure 4.15 Longueur d'absorption optique et la réflectivité de Cu (gauche) et Si (droit) en phase solide en fonction des différents lasers utilisés [6].

Les figures 4.16 montrent les signaux de réflectivité de la CMC en fonction du nombre de tirs à la fluence de 100 mJ/cm^2 avec trois longueurs d'onde différentes. Ces résultats ont montré que la réflectivité de CMC diminue en fonction du nombre de tirs. Notamment, elle diminue plus rapidement dans le cas de CMC sur le substrat de verre et avec l'épaisseur de 200 nm (figure 4.16c et d). Après 100 tirs, la valeur de la réflectivité de Cu (200nm)/verre (figure 4.16d) tend vers zéro. Cela indique que les CMC sont complètement ablatées sur le substrat de verre. Néanmoins, les valeurs des réflectivités dans les autres cas (figure 4.16a-c) restent encore à des valeurs supérieures. Celles-ci peuvent être expliquées par la réflectivité différente du substrat de silicium et ou de verre qui est mentionné dans la section 4.2.3. Donc, les valeurs de réflectivités après 100 tirs dans les figures 4.16a-c peuvent en partie correspondre à la réflectivité (diffuse et non spéculaire par la présence de nanostructures ou de condensats) relative du substrat de silicium.

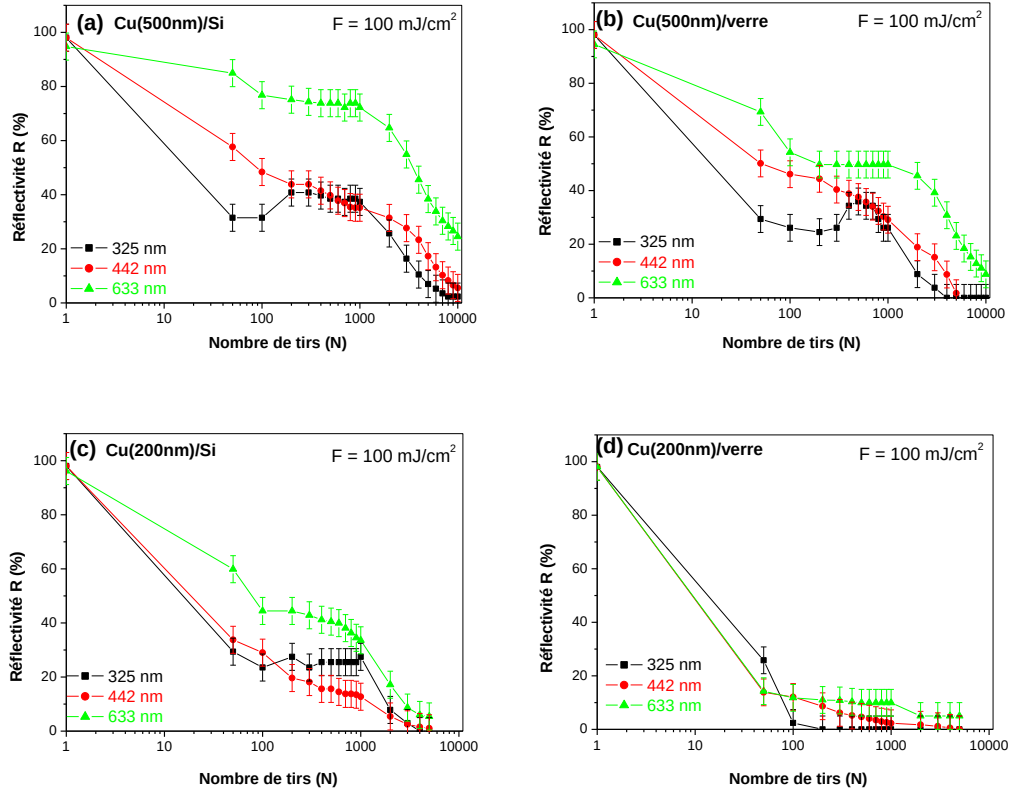


Figure 4.16 Signal de réflectivité de la surface de CMC en fonction du nombre de tirs à la fluence de 100 mJ/cm^2 avec (a) Cu (500 nm) / Si, (b) Cu (500 nm) / Verre, (c) Cu (200 nm) / Si, (d) Cu (200 nm) / Verre.

La comparaison de ces signaux de réflectivité de trois longueurs d'onde sonde permet de dire que : la sensibilité des variations de la RRT est d'autant plus importante que la longueur d'onde du laser sonde est faible. En effet, pour une fluence de 100 mJ/cm^2 et $N = 50$ tirs sur Cu (500 nm)/Si (figure 4.16a), le changement de l'intensité de la réflectivité représente 9 % dans le cas du laser He-Ne, contre 40 % pour la longueur d'onde de 442 nm et 68 % pour 326 nm. Par conséquent, nous atteignons très rapidement une stabilisation de la réflectivité avec les plus courtes longueurs d'onde du fait de l'ablation de surface. Ces divergences s'expliquent également par les différences existantes entre les profondeurs d'absorption de chaque longueur d'onde (figure 4.15).

La formation d'un pseudo-plateau entre $N = 100$ tirs et $N = 1000$ tirs à 325 nm tend à montrer l'existence d'un domaine de diffusion de Rayleigh (longueur d'onde proche de la taille des nanostructures) avant un second processus qui combine à la fois l'ablation et la formation des nanostructures périodiques. Les analyses AFM répertoriées à la fin du chapitre précédent

tendent également à soutenir cette hypothèse (augmentation de la profondeur d'ablation et de l'amplitude des nanostructures en fonction de la dose laser).

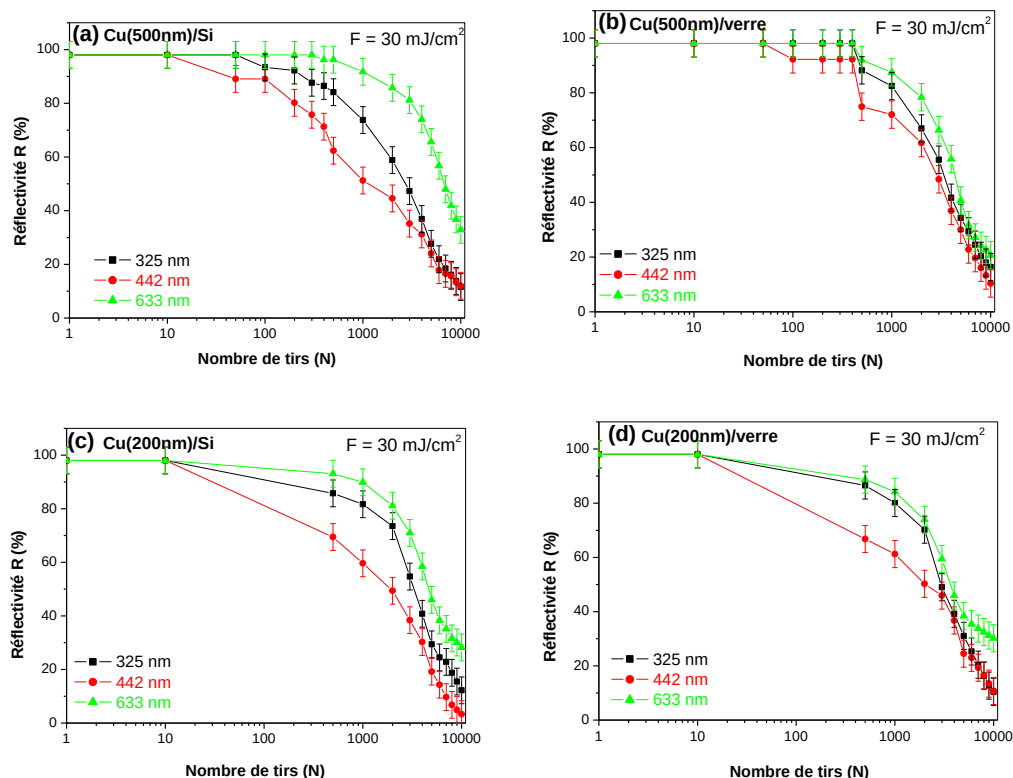


Figure 4.17 Signal de réflectivité de la surface de cuivre en fonction du nombre de tirs à la fluence de 30 mJ/cm^2 avec (a) Cu (500 nm) / Si, (b) Cu (500 nm) / Verre, (c) Cu (200 nm) / Si, (d) Cu (200 nm) / Verre.

Pour une fluence inférieure du seuil d'ablation (30 mJ/cm^2) (figure 4.17), la réflectivité de la CMC diminue également en fonction du nombre de tirs laser et a la même valeur pour les quatre types d'échantillons. Cette même valeur peut s'expliquer par la très faible profondeur d'ablation à cette fluence. Néanmoins, dans tous ces cas, la réflectivité diminue également très rapidement lorsque le nombre de tirs N augmente de 1000 à 10000 tirs. La même interprétation que précédemment peut être donnée ici. En effet, plus le nombre de tirs augmente, plus les formes des nanostructures sur la surface des CMC dans la zone irradiée sont importantes. Cela est vérifié dans les résultats obtenus par le MEB et l'AFM (chapitre 3).

4.5 Modèle de la formation des nanostructures sur CMC induite par faisceau laser picoseconde

Après l'étude expérimentale, nous essayons dans ce paragraphe de proposer un modèle physique qui permet d'avoir une vue générale de processus de la formation des LIPSS ainsi que des cônes réguliers sur les CMC après l'irradiation laser ps (266 nm, 42 ps, 10 Hz) :

+ Les LIPSS et les cônes réguliers apparaissent après l'irradiation laser avec le nombre de tirs $1000 < N < 10000$ à des fluences plus faibles que le seuil d'ablation ($30 \text{ mJ/cm}^2 < F < 150 \text{ mJ/cm}^2$) sur les CMC avec l'épaisseur de 200 – 1000 nm sur deux substrats de silicium et verre.

+ Les cônes réguliers avec un diamètre de $\sim 100 \text{ nm}$ et la structure déformée de cuivre cristallin formés après l'irradiation laser avec 1000 tirs. Lorsque l'augmentation $N > 1000$ tirs, les cônes réguliers sont obtenus avec le diamètre de $\sim 200 \text{ nm}$.

+ Deux types des LIPSS obtenus : les LSFL avec la période proche de la longueur d'onde de laser de $\sim 260 \text{ nm}$ et les HSFL avec la période plus petite que la longueur d'onde de laser environ de 60 – 140 nm.

+ L'amplitude des LIPSS et des cônes réguliers mesurée est de 15 – 25 nm.

+ Par suite de l'effet de la fluence locale dans le spot l'ablation, les LIPSS et les cônes réguliers sont obtenus à la fluence locale faible et au bord de la zone l'irradiation.

Ces résultats d'expériences associées au phénomène physique différent sont la base pour établir une modèle de la formation des LIPSS qui abordera dans les paragraphes suivants.

Les mécanismes d'ablation laser sont influencés par la durée de l'impulsion laser. Dans cette expérience, la durée de l'impulsion ($\tau = 42 \text{ ps}$) est d'un ordre de grandeur supérieur au temps de thermalisation comme discuté dans le chapitre 1. De plus, dans les travaux récents de Zhang [8], la formation des LIPSS et des cônes, également induits par laser ps sur des monocristaux, est principalement dominée par de la convection de Marangoni et par les mécanismes de propagation des ondes capillaires.

Pour le faisceau UV laser ps utilisé dans notre travail, on peut supposer qu'une grande quantité de l'énergie laser absorbée est principalement convertie en chaleur, conduisant à des phénomènes bien connus tel que la fusion. Le calcul des températures de surface donne des valeurs de la température électronique proche de celle du réseau. Dans ce cas, la température de surface peut aussi être modulée par le dépôt (inhomogène) d'énergie formé par interférence (incident et dispersés). Pendant l'augmentation de la température, le gradient de la tension de surface se traduit par une force de cisaillement, qui amène le liquide chaud à se déplacer vers les régions froides afin de minimiser son énergie, puis provoque la déformation de la surface libre [9].

Au cours de la re-solidification du film fondu, la relaxation de la déformation peut être excitée par les ondes capillaires de surface qui ont la même période que le domaine d'intensité dans la couche de surface fondue. Ces ondes capillaires peuvent conduire à la formation LIPSS dans notre expérience (la figure 3.10(f) et 3.11).

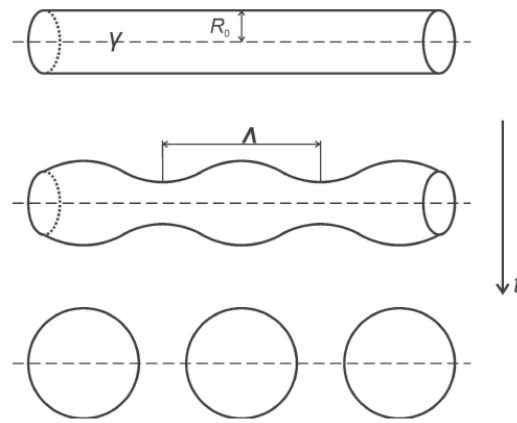


Figure 4.18 Instabilité « Plateau-Rayleigh » : R_0 est le rayon du cylindre non perturbé initial, γ est la tension de surface, Λ est la période du mode le plus rapide de croissance, t représente l'évolution du cylindre de liquide dans le temps.

Pour les cônes réguliers présentés à la figure 3.10 (d-e), la dynamique de leur formation peut également être attribuée à l'instabilité Plateau-Rayleigh [10]. Ce phénomène suppose que les crêtes de LIPSS sont considérées comme un mince jet de liquide ou un cylindre de liquide. Ce mince jet de liquide est instable aux perturbations lorsque le nombre de tirs laser est augmenté. Lorsque le jet est très mince, l'effet de la gravité est plus petit que l'énergie de surface, qui peut être négligée. Le jet change de forme afin de réduire l'énergie totale de surface. Ensuite, la force capillaire entraîne le fluide loin de la zone de rétrécissement jusqu'à ce qu'il se transforme en gouttelettes comme indiqué sur la figure 3.18 [11].

Ainsi une interprétation des mécanismes de formation des LIPSS et des cônes réguliers sur les CMC induite par laser ps avec multi-pulses a été établie sur la base de ce concept et de nos données expérimentales, qui peuvent être divisées en trois étapes (figure 4.19):

- (i) L'apparition de LIPSS par de la convection de Marangoni et des mécanismes de la propagation des ondes capillaires.
- (ii) Les HSFL transmettent les longs cônes par Plateau-Rayleigh instabilité (figure 3.10(d)).
- (iii) Les longs cônes changent de forme (des cônes circulaires) afin de réduire l'énergie totale de surface (figure 3.10 (e)).

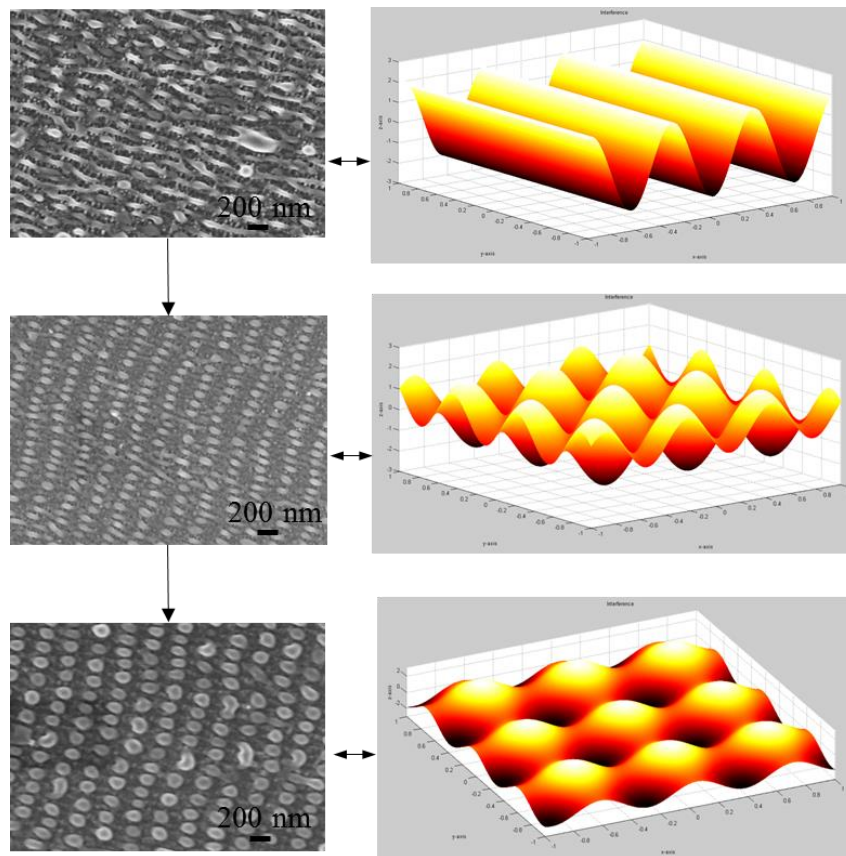


Figure 4.19 *Illustration de la formation des cônes réguliers par simulation d'interférence d'onde EM sous Matlab.*

Bien entendu nous supposons que ce mécanisme est un cas particulier de la théorie d'auto-organisation supportée par plusieurs auteurs. Pour les premiers instants de l'interaction la résonance des plasmons de surface va provoquer l'apparition d'une rugosité locale, et le modèle d'interférence des ondes EM (Annexe D) ne peut pas expliquer toutes les phases d'organisation que nous avons observés dans ce travail. Seule une théorie basée sur le stockage de l'énergie à grande échelle de temps (par exemple équation de Kuramoto-Sivashinsky) permet de donner des interprétations plus pertinentes. Enfin les signaux RRT montrent également une fluctuation de l'énergie de surface sur des échelles importantes par rapport aux échelles d'interaction nano et picosecondes. Ceci tend également à conforter la théorie d'auto-organisation.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les changements d'états sur de surface des CMC induites par laser ns et ps avec l'analyse de la méthode RRT associée au MEB.

Dans le cas de laser ns, les signaux RRT ont montré une intensification du décollement de la CMC sur les substrats de verre en fonction de la fluence et du nombre de tirs laser. Par ailleurs, en fonction de l'épaisseur de la couche mince, l'importance du décollement de ces couches diminue. Dans les mêmes conditions laser (fluence et nombre de tirs), des CMC sur le verre ont été décollées plus facilement que sur le cas du silicium en raison de la conductivité thermique du substrat. La méthode RRT semble bien adaptée pour le contrôle en temps réel de la fusion et du changement de morphologie de la surface. Des plissements micrométriques ont été ainsi observés par cette méthode, avec une période temporelle de 1 à 5 μ s. Il est fortement suggéré ici que les forces d'origine thermique sont principalement responsables de la formation des microstructures en régime nanoseconde, présentées dans le chapitre 3. Cependant il nous a été très difficile d'observer simultanément, dans ces dernières conditions opératoires, des nanostructures périodiques. Les autres conditions plus favorables sont réalisées dans les zones de décollement des couches obtenues pour des fluences plus importantes.

Dans le cas de laser ps, les signaux RRT ont également montré une intensification de l'ablation de la CMC en fonction de la dose d'irradiation (la fluence et nombre de tirs laser). L'accord entre les signaux RRT et les observations de microscopie du processus de l'étude de l'incubation est obtenu. Par ailleurs, les modifications de la réflectivité statique pendant de la formation LIPSS sont obtenues avec les trois longueurs d'onde du laser sonde.

Enfin, une interprétation de la physique de la formation des LIPSS et des cônes réguliers sur les CMC induite par laser ps a été établie sur la base de nos données expérimentales, qui peuvent avoir une interprétation pertinente avec la modèle d'auto-organisation, notamment pour des nombres de tir laser importants.

Références

- [1] J.Boneberg, J.Bischof, P.Leiderer, *Nanosecond time-resolved reflectivity determination of the melting of metals upon pulsed laser annealing*, Opt. Commun **174** (2000) 145-149.
- [2] Baille, M. Laury, J.-C. & Baille, *Influence du matériau de couverture sur les échanges énergétiques d'une serre : étude comparative verre normal - verre à faible émissivité influence sur le microclimat intérieur*, Agronomie 3, **63** (1983) 203-206.
- [3] C. Unger, J. Koch, L. Overmeyer, B. N. Chichkov, *Time-resolved studies of femtosecond-laser induced melt dynamics*, Optics Express 20 (2012) 24864-24872.
- [4] E. Amin Chalhoub, *Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réflexométrie rapide*, Ph.D thesis, Université d'Orléans (2010).
- [5] J.Bloch and Y.Zeiri, *Laser-induced morphology changes in thin copper films*, J. Appl. Phys. **61** (1987) 2637-2644.
- [6] D. Bauerle, *Laser processing and chemistry*, Springer, 1996.
- [7] W. Gawelda, J. Siegel, C. N. Afonso, V. Plausinaitiene, A. Abrutis, C. Wiemer, *Dynamics of laser-induced phase switching in Ge-Te films*, Journal of Applied Physics 109 (2011) 123102.
- [8] W. Zhang, G. Cheng, Q. Feng, L. Cao, *Picosecond laser –induced formation of spikes in a single crystal superalloy*, Applied Surface Science 258 (2012) 9452-9456.
- [9] M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey, R. Younkin, E. Mazur, M. Sheehy, C. M. Friend, *Formation of regular arrays of silicon microspikes by femtosecond laser irradiation through a mask*, Appl. Phys. Lett 82 (2003) 1715.
- [10] T.E. Faber, *Fluid Dynamics for Physicists*, Cambridge, New York, 1995.
- [11] M. Gedvilas, G. Raciukaitis, Vytautas, K. Regelskis, *Driving forces for self-organization in thin metal films during their partial ablation with a cylindrically focused laser beam*, AIP Conf. Proc. 1464 (2012) 229.

Conclusion générale

Ce mémoire présente les résultats de notre étude, principalement expérimentale, relative à la génération des nanostructures périodiques sur une surface de CMC après irradiation par des faisceaux lasers nano et picoseconde à 266 nm. Différentes expériences ont été conçues pour structurer la surface en fonction des paramètres laser et des paramètres matériaux. Afin de contribuer à la compréhension et l'interprétation des processus de changement d'état (fusion, ablation, décollement...) et des modifications de la morphologie de surface à l'échelle nanométrique, nous avons effectué ces expériences en variant un nombre de paramètres clés, à savoir : le dose énergétique (la fluence et le nombre de tirs laser), l'épaisseur des CMC et la nature du substrat en régimes d'interaction pico et nanoseconde, rarement étudiés comparativement au régime femtoseconde.

Dans un premier temps nous avons rappelé les principes généraux de l'interaction laser matière. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes restreint à l'interaction en régime thermique avec des surfaces métalliques. Une simulation de cette interaction par un modèle à deux températures montre que la différence entre la température électronique et celle du réseau sont quasiment identiques même à l'échelle de quelques picosecondes. Nous avons ensuite réalisé une revue des principaux paramètres influant la formation des LIPSS en s'appuyant sur quelques hypothèses 'fortes' pour expliquer les mécanismes de base pour la formation de ces structures.

L'intérêt porté à la nano et microélectronique, et plus généralement pour la nanotechnologie, nous a conduit à explorer également la possibilité de générer des structures périodiques dans d'autres régime d'interaction, et comprendre les limites d'utilisation des différentes technologies laser. Il est donc essentiel de rassembler le plus de données possibles sur les matériaux et surfaces complexes. Nous avons cherché par la suite à déterminer expérimentalement l'absorption pour nos matériaux d'étude et l'ablation ainsi que la formation des LIPSS inférées par la littérature.

Dans un deuxième temps, une description détaillée des principaux dispositifs expérimentaux conçus et mis en œuvre dans le cadre de cette thèse est donnée. Nous avons présenté la technique de fabrication des CMC sur les substrats du silicium et du verre par plasma magnétron en obtenant des qualités satisfaisantes pour réaliser nos expériences d'ablation laser : Bonne tenue mécanique de la couche à la répétition des tirs laser. Notons qu'aucun métal d'accroche n'a été utilisé pour éviter de former des alliages après plusieurs tirs laser. Nous

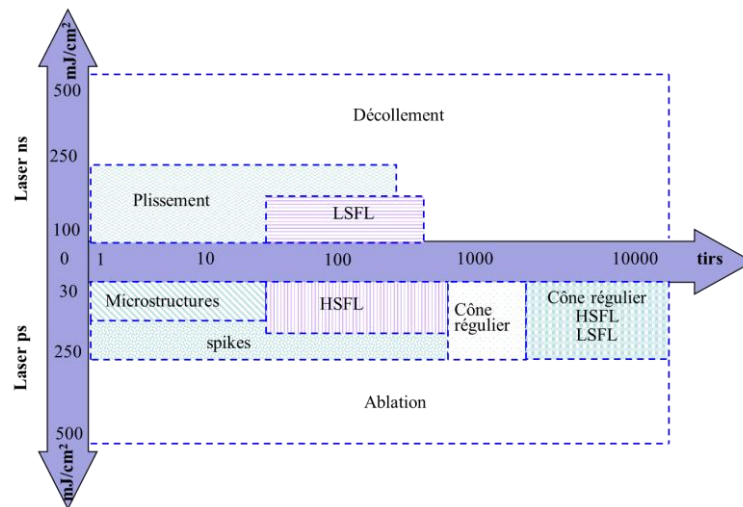
avons également abordé en détail l'ensemble du dispositif expérimental que nous avons conçu et réalisé pour réussir d'obtenir à la fois des zones irradiées avec nanostructuration périodique de la surface, et des signaux RRT et UV pour contrôler les procédés lasers dans les régimes nanoseconde et picoseconde. Enfin nous avons décrit de façon succincte les méthodes ex situ et les outils mathématiques pour l'analyse des résultats.

Nous avons commencé par étudier le rôle important de l'accumulation pulsée dans l'ablation de surface accompagnée de la génération des structures LIPSS. Pour se faire, nous avons réalisé une série d'irradiation laser avec des doses d'énergie différentes sur la surface des CMC. Ces résultats ont montré que : dans le régime ns, les plissements et les 'ripples' classiques avec une période spatiale environ de 266 nm sont observés mais souvent en présence du décollement des CMC, ce qui peut être préjudiciable pour de nombreuses applications. Les microstructures, nanostructures et cônes réguliers générés dans les zones d'ablation induites par laser picosecondes sont largement plus stables et reproductibles. La déformation thermomécanique induite dans une zone très confinée de la surface n'atteint pas l'interface du substrat, et le phénomène de cavitation est pratiquement inexistant pour des épaisseurs de couches de quelques centaines de nanomètres.

Cette première étude est suivie d'une analyse du seuil d'ablation et du coefficient d'incubation sur CMC dans le régime ps. En effet, les seuils d'ablation des CMC sur deux substrats différents ont été déterminés pour un nombre de tirs laser de 1 à 1000. Ce seuil d'ablation est fonction du nombre de tirs laser. La valeur du seuil d'ablation ainsi que du coefficient d'incubation pour deux épaisseurs de CMC (200 nm et 500 nm) sont équivalents. Pour le cas du film Cu/Si, le seuil de fluence est proche de $190 \pm 10 \text{ mJ/cm}^2$. Par ailleurs, dans le cas du film Cu/verre, le seuil de fluence est plus faible à $150 \pm 10 \text{ mJ/cm}^2$. Les coefficients d'incubation ont été estimés à 0.63 ± 0.02 et 0.70 ± 0.02 respectivement pour les couches Cu/Si et Cu/verre.

Par ailleurs, dans le cas du régime laser ps, des morphologies de surface très différentes sont observées en fonction de la taille du spot laser. La formation des LIPSS qui est attribuée essentiellement à la convection Marangoni et aux mécanismes de propagation des ondes capillaire, est observée sur la zone de fusion. Les structures LSFL ont été observées avec une période spatiale de 266 nm et une orientation perpendiculaire à la polarisation du laser. Les structures HSFL ont été observées avec une période spatiale de 120 nm et une orientation parallèle à la polarisation du laser. Ces différentes nanostructures périodiques ont été rassemblées dans des cartographies 2D et corrélées à la dose énergétique (fluence et nombre de

tirs). Globalement et en guise de comparaison, nous avons résumé ces résultats dans la figure suivante pour une vision globale de la typologie des LIPSS capable d'être générée dans les deux régimes de notre étude.



Cartographie montrant la relation globale entre la dose d'irradiation (la fluence et le nombre de tirs laser) par rapport à la formation des nanostructures sur CMC sous l'irradiation laser ns et ps.

Des analyses complémentaires en microscopies AFM et MET nous ont permis d'accéder à une analyse 3D des structures LIPSS générées en régime picoseconde. En particulier, nous avons procédé à une mesure des amplitudes des nanostructures en fonction de la dose d'énergie (la fluence locale et le nombre de tirs laser) à différente position de la zone ablatée. Les résultats obtenus ont montrés que les nanostructures peuvent être formées à des profondeurs différentes mais avec une amplitude quasiment constante de 20 nm approximativement. Enfin, les protrusions analysés en MET présentent des phases polycristallines à la fois sur les parties crête et base. Des phases amorphes semblent se constituées autour des cônes formés mais la présence de grains cristallins ne peut pas être exclus. Cette présence de phases cristallines est la signature de la présence de phases liquides pendant l'irradiation laser même avec des fluences énergétiques faibles.

Dans le cas du laser ns, les signaux RRT ont montré une intensification du décollement de la CMC sur les substrats de verre en fonction de la fluence et du nombre de tirs laser. Par ailleurs, en fonction de l'épaisseur de la couche mince, l'importance du décollement de ces couches diminue. La méthode RRT semble bien adaptée pour le contrôle en temps réel de la fusion et du changement de morphologie de la surface. Des plissements micrométriques ont été ainsi observés par cette méthode, proposant une période temporelle de 1 à 5 μ s. Il est fortement suggéré ici que les forces d'origine thermique sont principalement responsables de la formation

des microstructures en régime nanoseconde. Cependant il nous a été très difficile d'observer simultanément, dans ces dernières conditions opératoires, des nanostructures périodiques. Les autres conditions plus favorables sont réalisées dans les zones de décollement des couches obtenues notamment pour des fluences plus importantes. Dans le cas du régime laser ps, les signaux RRT ont également montré une intensification de l'ablation (à différencier ici de la cavitation) de la CMC en fonction de la dose d'irradiation. A partir des mesures RRT, il est remarquable de noter le bon accord entre les seuils d'ablation prédits par les signaux RRT et les observations par microscopie du processus d'incubation. Les modifications de la réflectivité 'statique' pendant la formation des structures LIPSS sont obtenues avec trois longueurs d'onde du laser sonde, ce qui a notamment permis de confirmer que la génération de ces nanostructures dans le cas des CMC de 200 nm d'épaisseur peut se produire dans le domaine $N = 100$ jusqu'à $N = 1000$ tirs, alors que pour les CMC de 500 nm d'épaisseur ce domaine se décale dans la gamme où $N > 1000$ tirs.

Enfin, une tentative d'interprétation des mécanismes de formation des LIPSS et des cônes réguliers sur les CMC générées en régime laser picoseconde, établie sur la base de nos données expérimentales, semble pertinente avec la théorie d'auto-organisation, notamment pour des nombres de tirs laser importants.

Des modèles théoriques peuvent être expérimentés pour retrouver les périodes spatiales dans notre cas d'étude. Nous avons pu tester un modèle simple d'interférence d'ondes électromagnétiques qui montre très rapidement des limites pour expliquer les structures HSLF notamment autour des périodes $\lambda/3$ et $\lambda/4$. Des modèles d'interférence d'ondes électromagnétiques et d'ondes thermo-hydro-dynamiques doivent être envisagés à court terme pour prendre en compte les phénomènes de propagation des ondes capillaires. Ce travail est en partie engagé par la réalisation d'un code de calcul sous environnement Comsol Multiphysics® à base d'un modèle à deux températures. Cet environnement de calcul est capable de coupler des phénomènes de transport mécanique, thermique et électronique.

Une autre perspective plus expérimentale est également à envisager. Elle consiste à travailler sur d'autres couches minces possédant des tensions de surface différentes (cobalt, chrome,...), notamment pour la stabilisation en régime nanoseconde. La nanostructuration de films minces métalliques et d'oxydes dopés fait déjà partie d'un autre programme de recherche initié dans le laboratoire GREMI.

Annexes

Annexe A

Annexe A1 : Modèle à deux températures

Dans le régime picoseconde

La durée d'impulsion laser τ_L dans ce travail est comprise entre le temps de refroidissement électronique et le temps de chauffage du réseau ($\tau_e \ll \tau_L \ll \tau_l$). Dans ce régime, la température électronique devient quasi-stationnaire : sa dérivée par rapport au temps peut être négligée. Les équations (1.3) peuvent être réarrangées [A1] :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - g(T_e - T_l) + (1-R)I_0 \alpha \exp(-\alpha z) = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$T_l = \frac{1}{\tau_l} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_l}\right) T_e(\theta) d\theta + T_0 \quad (\text{A.2})$$

Lorsque la condition $t \ll \tau_l$ est remplie et T_0 est négligeable, l'équation (A.2) peut être simple:

$$T_l \cong T_e (1 - \exp(-\frac{t}{\tau_l})) \cong \left(\frac{t}{\tau_l}\right) T_e \quad (\text{A.3})$$

Dans cette équation, on peut constater que la température du réseau reste très inférieure à la température des électrons. Ainsi, la température du réseau dans l'équation (A.1) peut être négligée. La solution des équations (A.1 et A.2) est particulièrement simple lorsque la condition $k_e T_e \alpha^2 \ll g T_e$ est remplie. Dans ce cas, les électrons refroidissent en raison d'échange d'énergie avec le réseau. La température électronique et la température de réseau à la fin de l'impulsion laser sont données par [A1]:

$$T_e \approx \frac{I_a \alpha}{g} \exp(-\alpha z), \quad (\text{A.4})$$

$$T_l \approx \frac{F_a \alpha}{C_l} \exp(-\alpha z) \quad (\text{A.5})$$

$F_a = (1-R)I_0 \tau_L$ est la fluence laser absorbée ; $I_a = (1-R)I_0$ avec I_0 est constant.

[A1] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F.von Alvensleben, A.Tunnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl.Phys.A 63 (1996) 109-115.

Paramètres dans le modèle à deux températures :

1. Les capacités thermiques des électrons et du réseau:

$$C_p \text{ (electron): } Ae \cdot T_e / (8960 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}])$$

$$C_p \text{ (reseau): } 385 [\text{J/kg/K}] + D_m(T) \cdot L_f + D_v(T) \cdot L_v$$

2. La conductivité thermique des électrons :

$$k_s: 37.8 [\text{W/(m.K)}] \text{ la conductivité thermique de solide}$$

$$k_l: 5.54 [\text{W/(m.K)}] \text{ la conductivité thermique de liquide}$$

3. Le paramètre caractérisant le couplage électron – réseau:

$$g = Ae \cdot T_e / 3$$

4. $S(z,t)$: le terme de chauffage de la source laser.

5. $I(t)$: l'intensité laser.

$$a \cdot (F/\tau) \cdot \exp(-2 \cdot (x/r_0)^2) \cdot b \cdot \exp(b \cdot y) \cdot \text{an2}(t)$$

(F la fluence, tau la durée d'impulsion, r0 le rayon du spot)

6. L'absorptivité de la surface :

$$a=0.66, b=8 \cdot 10^5 [1/\text{cm}]$$

Chaleurs latentes :

$$L_f = 13.26 [\text{kJ/mol}] / M \text{ (M la masse molaire du cuivre)}$$

$$L_v = 300.4 [\text{kJ/mol}] / M$$

$$D_m(T): \exp(-((T-T_m)/dT)^2) / ((\pi \cdot dT^2)^{0.5})$$

$$Ae = 10^{-4} [\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-2}]$$

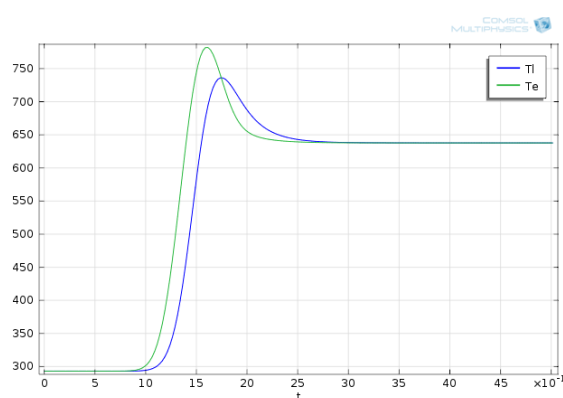


Figure A1 Evolution des températures électronique T_e et réseau T_l en fonction du temps sur la surface d'une CMC (500 nm), pour une durée d'impulsion de 500 ps à 266 nm et $F = 60 \text{ mJ/cm}^2$ obtenue par le modèle à deux températures. Simulation sous Comsol Multiphysics

Annexe A2 : Température sur la surface des CMC induite par deux lasers ns et ps

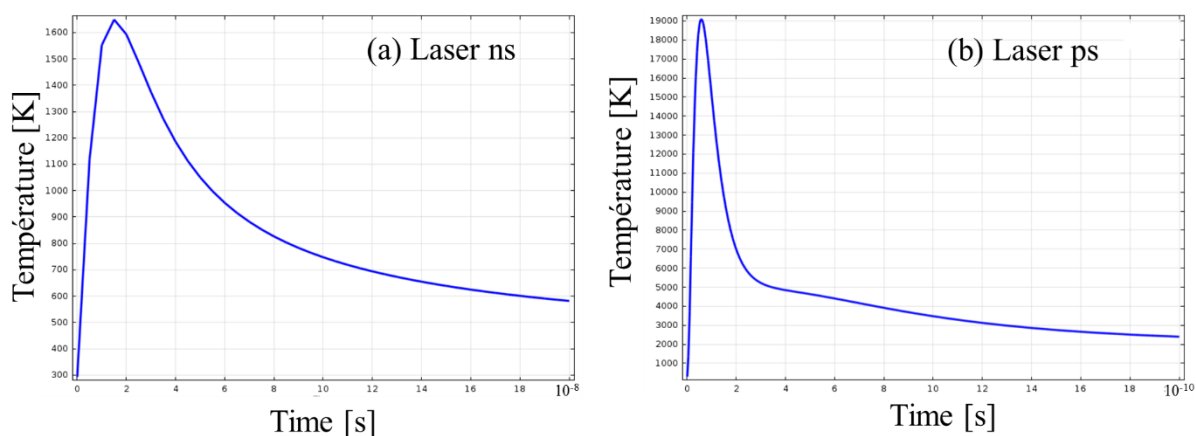


Figure A2.1 La température en fonction du temps sur la surface des CMC induite par laser (a) ns et (b) ps à la fluence de 300 mJ/cm^2 .

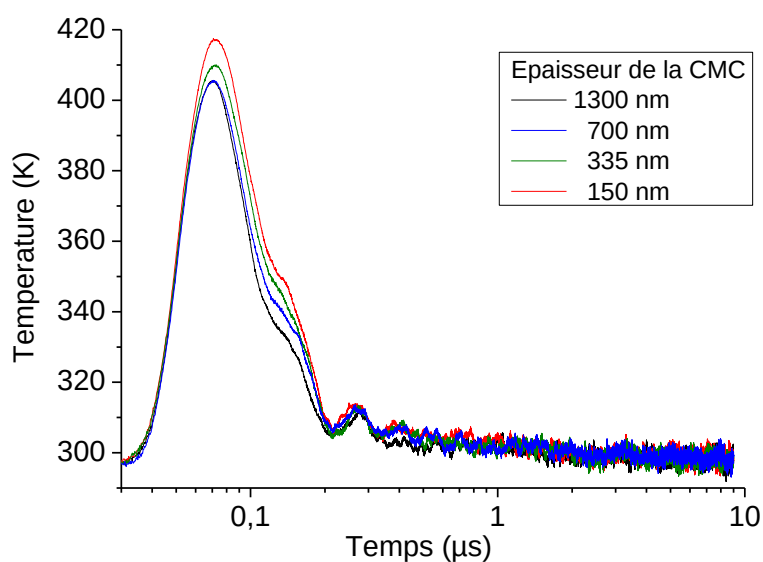


Figure A2.2 Identification de la diffusivité thermique des CMC en fonction de l'épaisseur de la couche.

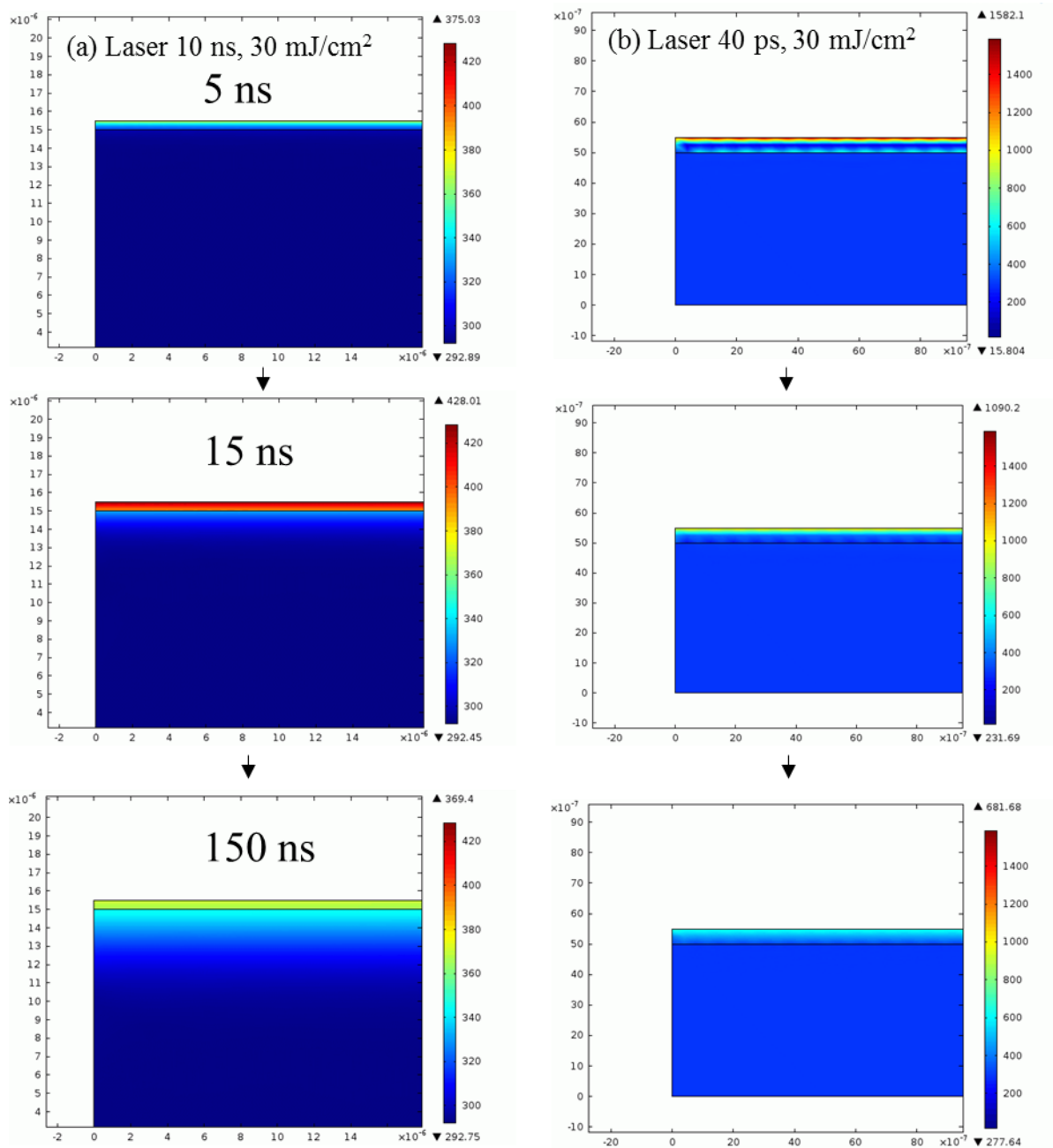


Figure A2.3 La gradient température sur la surface CMC induite par (a) laser ns et (b) laser ps. La fluence est de 30 mJ/cm².

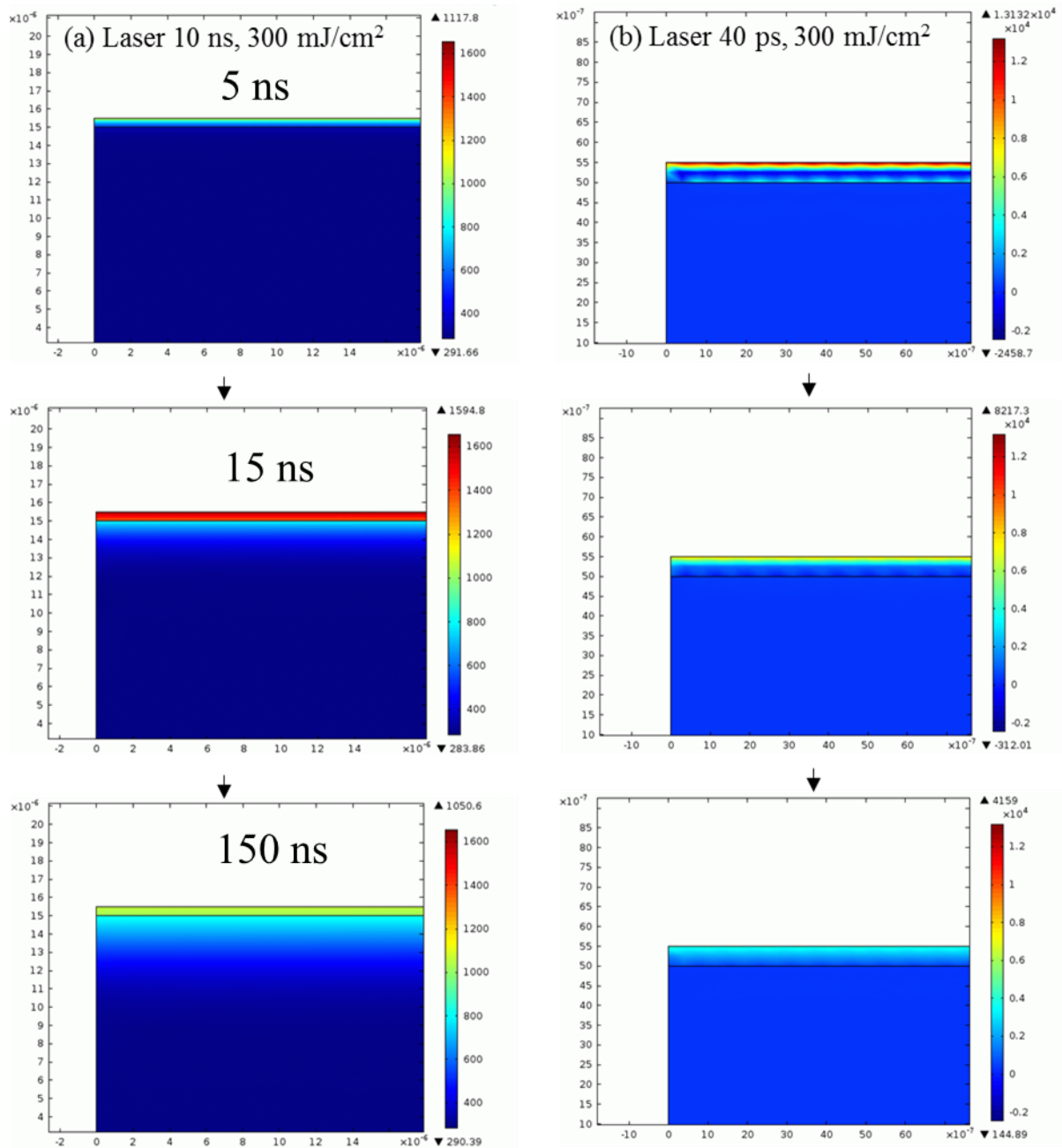


Figure A2.4 La gradient température sur la surface CMC induite par (a) laser ns et (b) laser ps. La fluence est de 300 mJ/cm².

Annexe B

Annexe B1 : Dépôt de cuivre sur silicium et verre par pulvérisation cathodique



Figure B1 Dispositif expérimental pour le dépôt de CMC sur le substrat de silicium et verre par la technique de pulvérisation cathodique

Echantillon	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4	Cu5	Cu6
N° du dépôt	1	2	3	4	5	6
Vide initial (sans gaz)	2.10^{-5}	2.10^{-5}	2.10^{-5}	3.10^{-5}	1.10^{-5}	$2.5.10^{-5}$
Durée du dépôt (min)	20	20	20	40	60	10
Puissance RF (W)	200	200	100	100	100	100
Puissance RF réfléchie (W)	3	2	0	1	1	1
V Bias (V)	40	40	21	22	22	21
Débit d'air (sccm)	150	150	30.7	29.2	30.7	29.2
Pression de travail (mtorr)	16.72	16.33	3	3	3	3
Epaisseur (nm)	500	500	500	1000	1700	200

Tableau B1 : Caractéristique des couches minces Cu/Si et Cu/verre et conditions du dépôt plasma associées

Annexe B2: Microscope électronique à balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage utilisé au GREMI est de type 'SEM : Zeiss Supra 40'. Il utilise des électrons plutôt que la lumière (des photons) pour former une image qui représente la morphologie de la surface. Le principe de fonctionnement du MEB est l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser comme sur la figure B2 [b2]. Le faisceau d'électrons primaires est produit par un canon à électrons dans l'effet de champ (Field Emission Gun). Ce faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon provoquant ainsi l'ionisation des atomes par éjection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont captés par un détecteur qui enregistre quels sont les signaux pour obtenir une image topographique. La densité des électrons dépend de l'angle, de la surface et du faisceau, dans le cas d'une tension d'accélération est constant. Cet angle est diminué à 0° à mesure que le nombre d'électrons secondaires émis augmente. Ainsi, la production d'électrons secondaires est plus importante.

Les électrons rétrodiffusés sont envoyés à la surface en étant divisés par le cortège électronique des atomes. Leur analyse permet d'obtenir des renseignements sur la composante chimique des matériaux. Dans notre expérience, cette analyse est réalisée pour la détermination de la qualité du cuivre et de l'oxygène sur la surface de la couche mince de cuivre après avoir été déposés sur les substrats.

Le MEB est équipé d'un système d'évacuation pour produire un vide stable. Ce vide est nécessaire pour conserver la bonne qualité du faisceau et éviter la contamination de l'échantillon.

Au cours de notre expérience, le MEB est utilisé pour déterminer la précision de la dimension de l'ablation laser et des LIPSS à l'échelle nanométrique. La majorité des images a été obtenue avec une tension de 3 kV et des grossissements allant de 10000 à 100 000 fois.

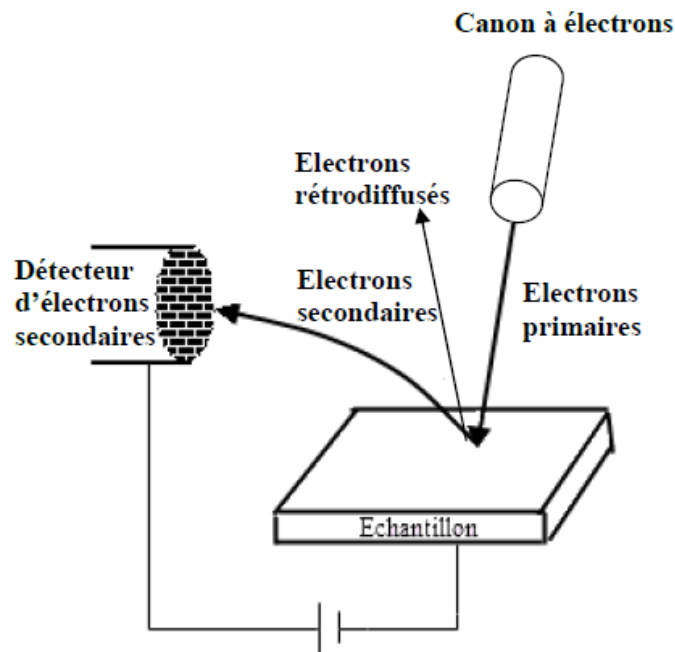


Figure B2 Principe de fonctionnement du Microscopie Electronique à Balayage [b2].

[b2] M. Bounhalli, *Dynamique de la formation de nanostructures périodiques par impulsions laser ultra brèves sur une surface métallique*, Ph.D thesis – Université Jean Monnet de Saint Etienne (2012).

Annexe B3 : Microscopie à force atomique « AFM »

L'AFM est une technique très puissante pour la caractérisation des surfaces des couches minces. Elle permet d'observer la topographie de la couche avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Son principe de fonctionnement repose sur l'exploitation de l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes situés à l'extrémité d'une pointe et les atomes situés à la surface d'un échantillon (figure B3.1). La surface d'échantillon est balayée grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace grâce à un scanner piézoélectrique. Le balayage dans la direction de (x, y) peut aller de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. Dans la direction z, le déplacement peut aller jusqu'à quelques micromètres et la sensibilité est de l'ordre de la fraction de nanomètre. L'analyse de la déflexion et de la régulation du levier permet une cartographie de la topographie de surface. Pour cela, un faisceau laser est envoyé sur le levier. Lorsque le levier dévie, la modification de la réflexion du laser est mesurée par une photodiode.

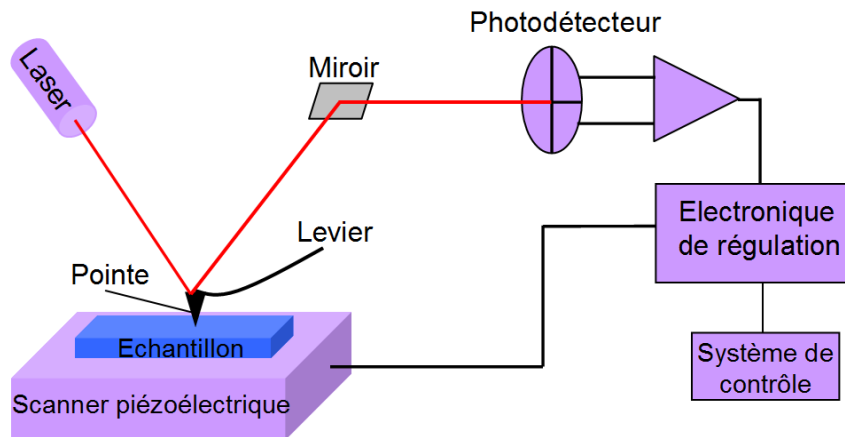


Figure B3.1 Schéma du principe de régulation de l'AFM.

L'AFM existe trois modes principaux de fonctionnement en fonction des types de forces mises en jeu entre la pointe et la surface analysée : le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives, le mode non – contact consiste à utiliser les forces attractives tandis que le mode tapping utilise les deux types de forces. Ceci est illustré sur la figure B3.2.

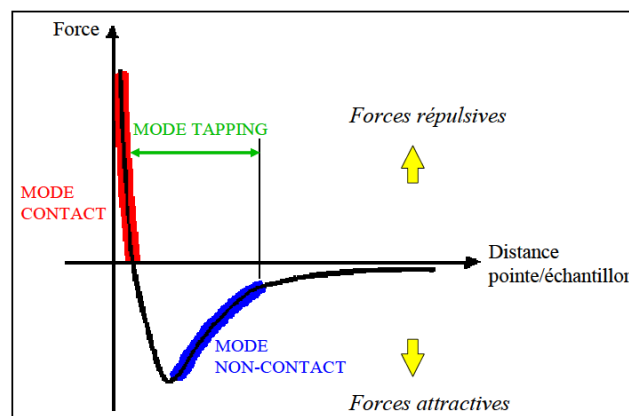


Figure B3.2 Les trois modes d'utilisation de l'AFM.

- Le mode contact : Le balayage est réalisé par un contact physique entre la pointe et la surface de l'échantillon, jusqu'à la création d'une force répulsive (principe d'exclusion de Pauli) entre les atomes de la pointe et les atomes situés à la surface. Cette force crée une déflexion du levier qui sera mesurée par la photodiode. Les variations des forces répulsives dues aux reliefs sont enregistrées pour donner lieu à une image topographique.
- Le mode non - contact : fait intervenir les forces attractives (Van Der Waals). Dans ce mode, le levier vibre verticalement à une fréquence légèrement supérieure à sa fréquence de résonance. L'extrémité de la pointe ne touche pas la surface de l'échantillon. Les forces attractives mises en jeu dans le régime non – contact étant très faibles, donc le levier doit être placé assez proche de la surface de l'échantillon. Ces forces représentent une perturbation pour les oscillations, modifie l'amplitude, la phase et la fréquence de la

vibration en fonction de la hauteur moyenne de la pointe. L'électronique d'excitation permet de détecter cette modification en fournissant le signal électrique servant à la régulation. Ce mode est difficile à régler et la résolution des images est généralement plus faible.

- Le mode contact intermittent « tapping mode » constitue un compromis entre les modes contact et non contact. La pointe vient « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît en raison de la fréquence de vibration est modifiée, ce n'est donc plus la fréquence de résonance. Ce comportement est illustré sur la figure B3.3. Le contact intermittent de la pointe avec la surface permet de limiter la destruction des surfaces des matériaux mous.

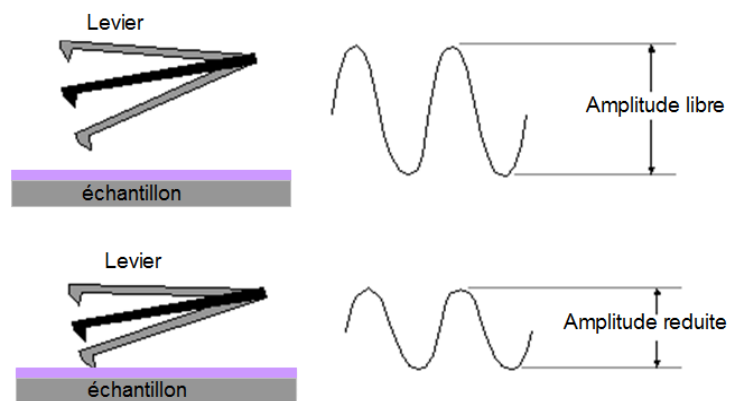


Figure B3.3 Schéma illustrant le fait que l'amplitude d'oscillation du levier diminue lorsque celui-ci se rapproche de la surface.

Annexe B4 : Système Expérimental

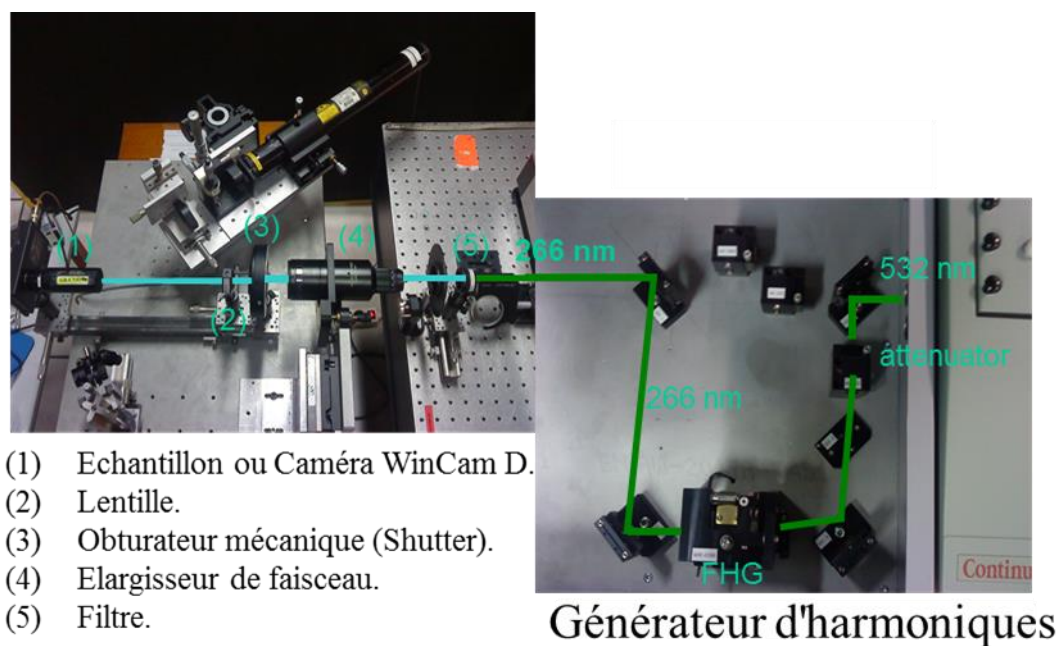


Figure B4.1 Dispositif optique pour l'étude expérimentale de la formation des nanostructures.

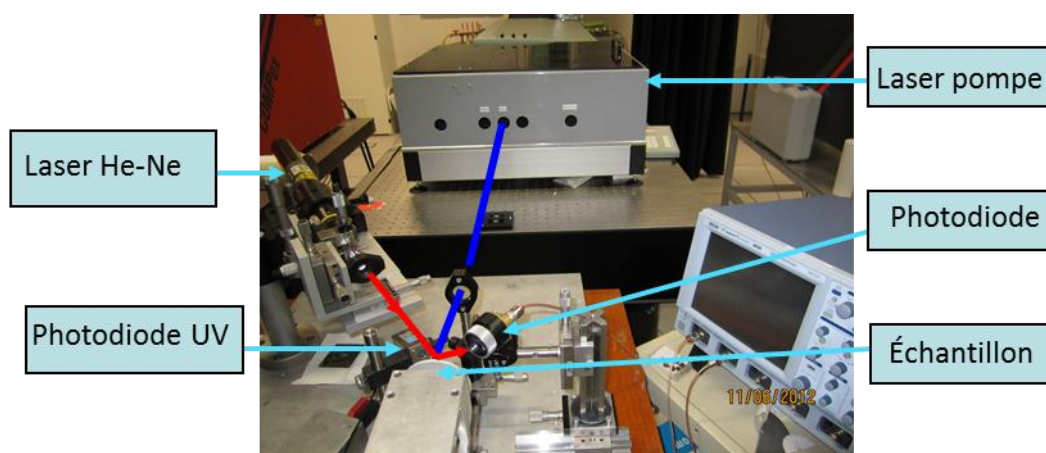


Figure B4.2 Dispositif expérimental pour la méthode RRT

Annexe B5 : Réglages de la position précise la lentille de focalisation du faisceau laser par une caméra WincamD

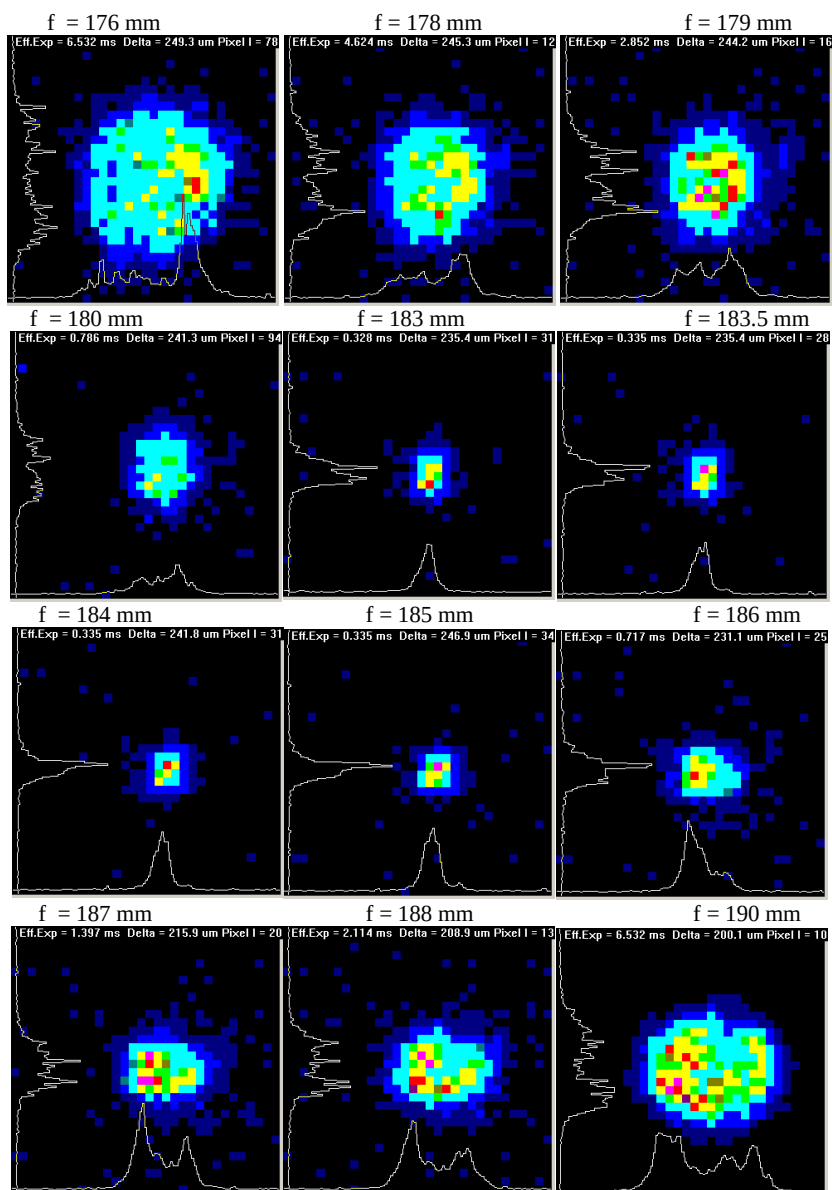


Figure B5 Spot laser en fonction de la position de la lentille de focalisation f par l'analyseur de faisceau.

Annexe C :

Les microstructures et nanostructures sur CMC avec l'effet de la durée d'impulsion

+ Cas de laser ns (266 nm, 10 ns, 1 Hz)

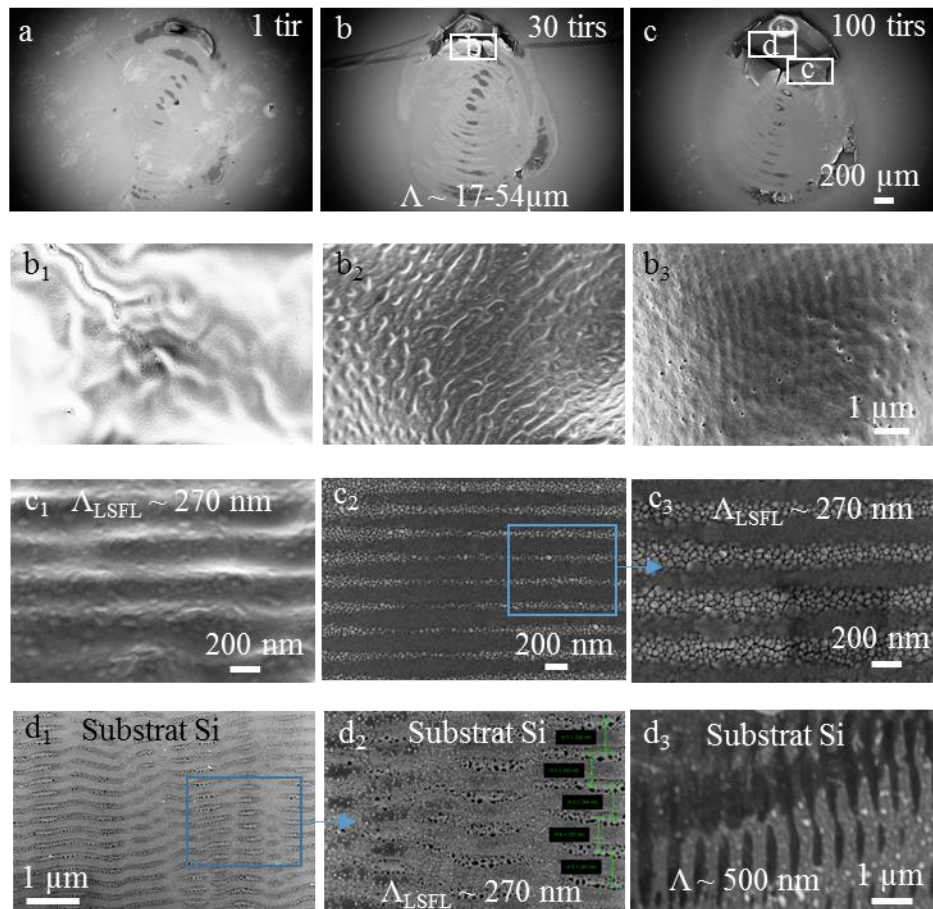


Figure C1 Les plissements et les nanostructures sur Cu (1000nm)/Si induites par laser ns à la fluence 200 mJ/cm^2 avec 1 (a), 30 (b) et 100 tirs (c).

Figure b_1 - b_3 montrent des images de grossissement de la zone de cadre de (b).

Figure c_1 - c_3 montrent des images de grossissement de la zone de cadre de (c).

+ Cas de laser ps (266nm, 40 ps, 1 Hz) avec un diaphragme

Cu(1000 nm)/Si

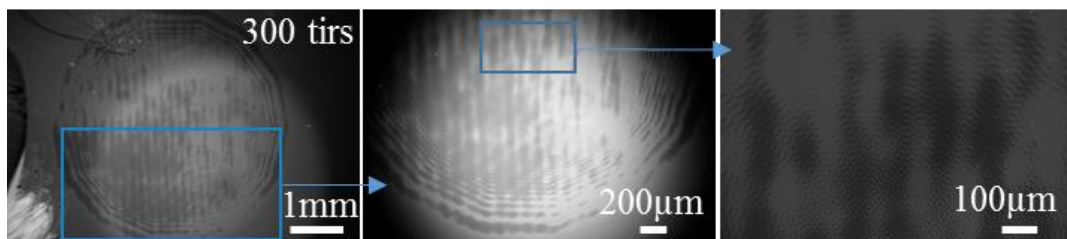


Figure C2 Les microstructures sur cu(1000 nm)/Si induites par laser ps à la fluence 60 mJ/cm^2 en fonction du nombre de tirs.

+ Cas de laser ps (266nm, 40 ps, 1 Hz)

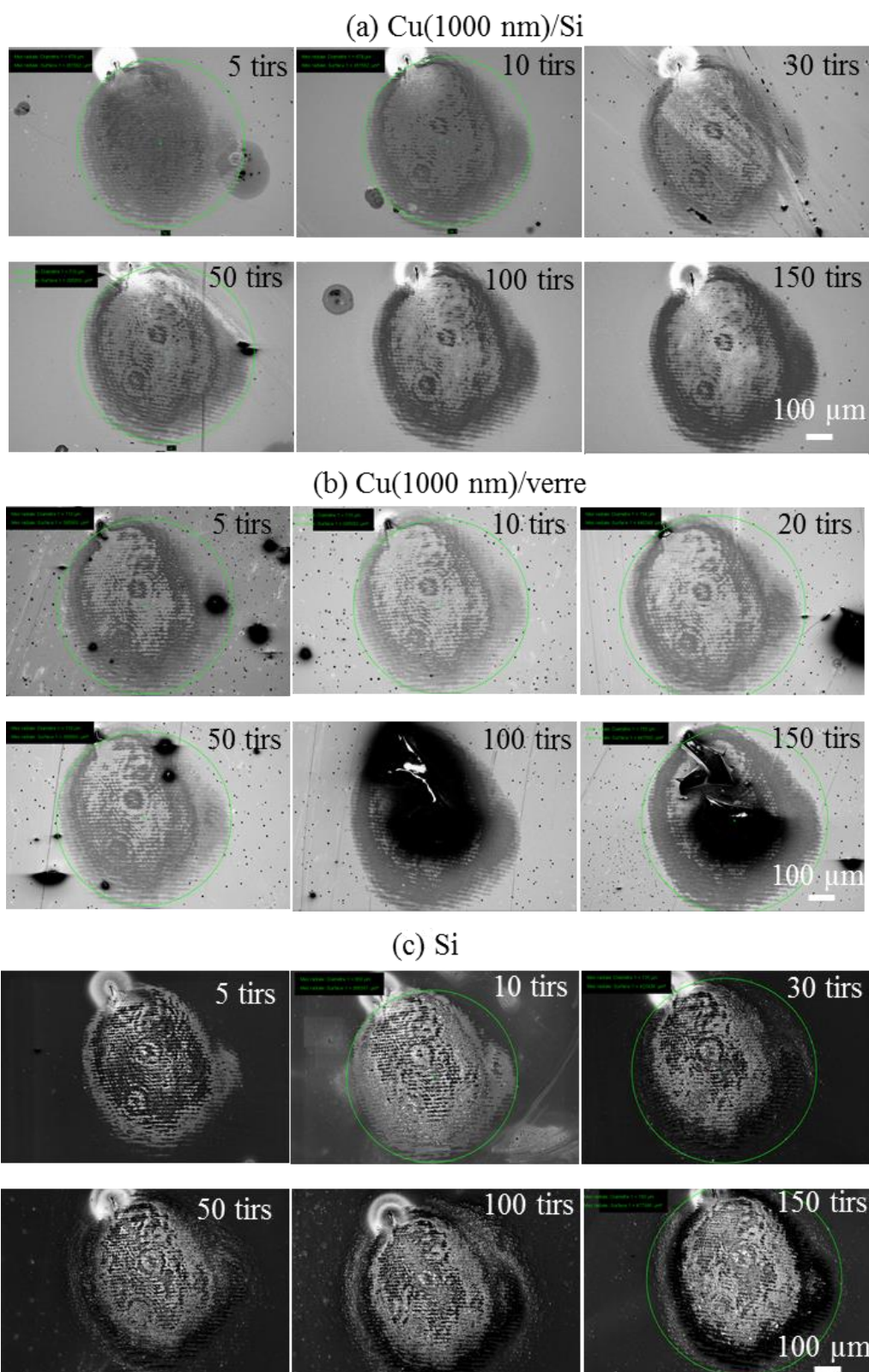


Figure C3 Les microstructures sur (a) Cu (1000nm)/Si, (v) Cu(1000 nm)/verre et (c) Si induites par laser ps à la fluence 60 mJ/cm^2 en fonction du nombre de tirs.

+ Morphologies de surface du substrat après le décollement de CMC

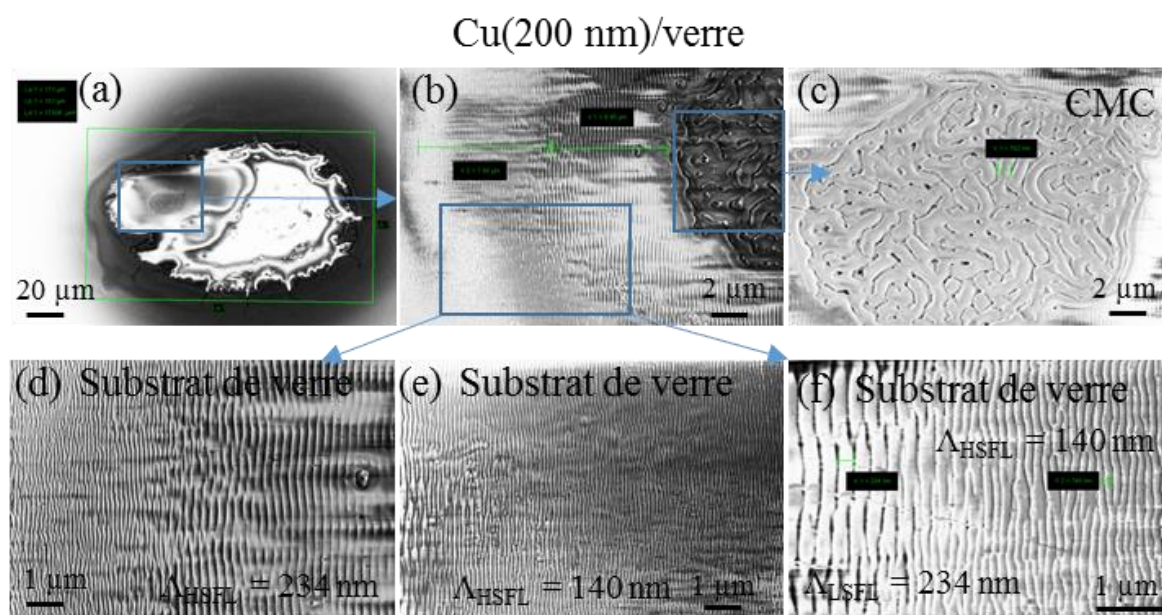


Figure C4 Les nanostructures sur CMC et substrat de verre induites par laser ps à la fluence de 485 mJ/cm^2 avec 20 tirs.

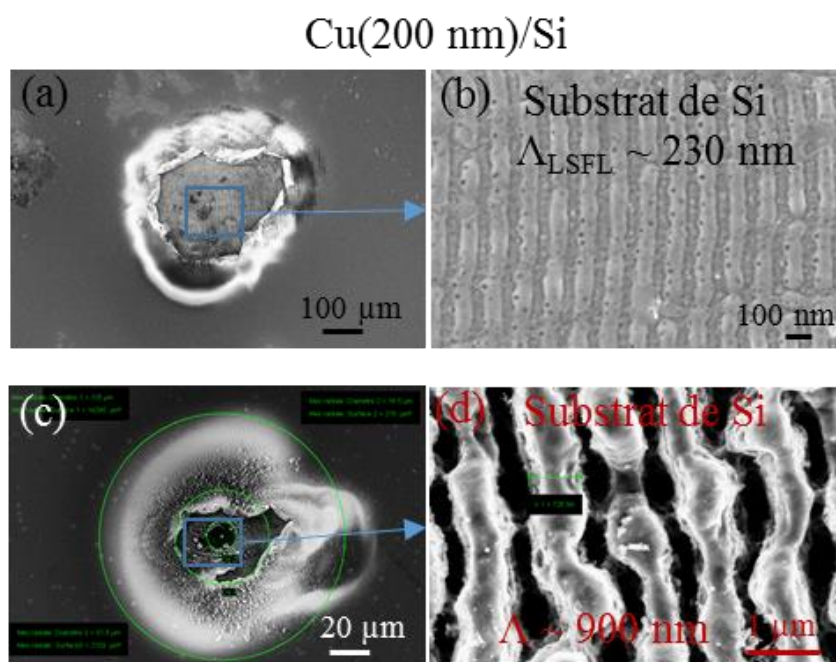
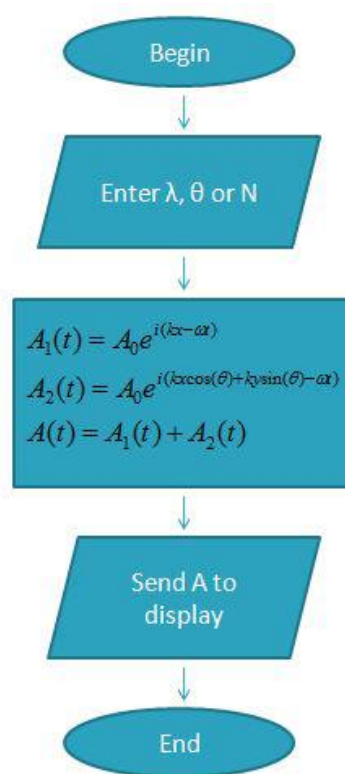


Figure C5 Les nanostructures sur substrat de Si induites par laser ps à la fluence de 250 mJ/cm^2 (a, b) et 500 mJ/cm^2 (c, d) avec 20 tirs.

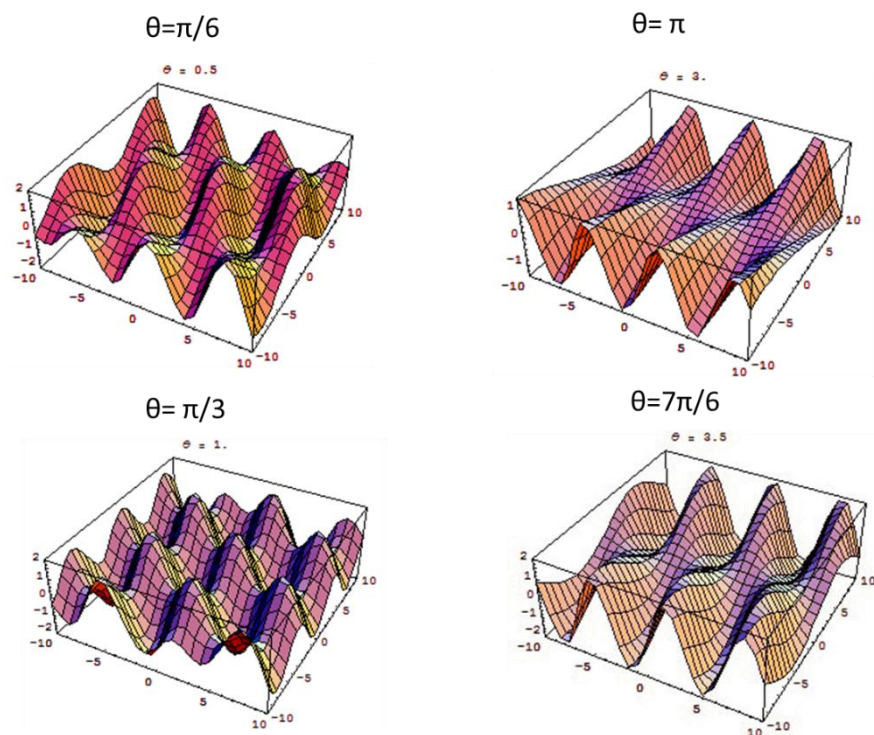
Annexe D :

Simulation d'interférence d'onde EM sous Matlab

+ Algorithme



+ Les résultats



Thi Trang Dai HUYNH

Etude de la dynamique de formation de nanostructures périodiques sur couche mince de cuivre induites par nano- et pico-impulsions laser à 266 nm

Résumé :

Les nanostructures périodiques induites par faisceau laser ont stimulé de nombreuses recherches en raison de leurs applications dans les domaines des technologies micros et nanométriques, telles que la lithographie, la mise en mémoire des données à haute densité, les systèmes nano et micro-électromécaniques (NEMS/MEMS). La dynamique de leur formation sur la surface des couches minces de cuivre (CMC) déposées sur les substrats de silicium et de verre est étudiée dans ce travail. Cette analyse est réalisée en utilisant deux approches de caractérisation : ex situ pour les analyses Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et en transmission (MET), Microscopie à Force Atomique (AFM) et in situ pour les signaux de Réflectométrie en Temps Réel (RRT).

Les processus de changement d'état (fusion, ablation, décollement...) et des modifications de la morphologie de surface à l'échelle nanométrique sont étudiés en variant un nombre de paramètres clés, à savoir : le dose énergétique (la fluence et le nombre de tirs laser), l'épaisseur des CMC et la nature de substrat en régime d'interaction picoseconde et nanoseconde. En effet, les nanostructures avec une période spatiale de 266 nm (proche de la longueur d'onde laser (λ)), 130 nm ($\lambda/2$) et 60 nm ($\lambda/4$) sont obtenues. Ces différentes nanostructures périodiques ont été rassemblées dans des cartographies 2D et corrélés à la dose énergétique (fluence et nombre de tirs). Enfin, une tentative d'interprétation des mécanismes de formation des nanostructures périodiques sur les CMC générées en régime laser picoseconde, établie sur la base de nos données expérimentales, semble pertinente avec la théorie d'auto-organisation, notamment pour des nombres de tirs laser importants.

Mots clés : Laser ns et ps, LIPSS, RRT, incubation, seuil d'ablation.

Investigation of dynamic of periodic nanostructure formation on copper thin film by nano - and picosecond laser pulses at 266 nm

Abstract:

Periodic surface nanostructures induced by laser have attracted particular attention because of their applications in the domain of micro and nanotechnologies such as lithography, high density data storage, nano- and micro-electromechanical systems (NEMS/MEMS). The dynamic of their formation on the surface of copper thin film deposited on silicon and glass substrates was investigated in this present work. Two methods are used in this analysis: ex situ analyses by Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM/TEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and in situ diagnostic by Time Resolved Reflectivity method (TRR).

The process of phase change (melting, ablation, thin film removal ...) and surface morphology modification at the nanoscale are studied with respect to irradiation dose (the fluence and the number of laser shots), the thickness of thin film and the substrate thermal conductivity in the pico- and nanosecond regime. Namely, nanostructures with a spatial period of 266 nm (close to the irradiation wavelength (λ)), 130 nm ($\lambda/2$) and 60 nm ($\lambda/4$) were successfully obtained. The global relationship between the laser parameters (i.e. fluence and number of laser shots) and nanostructure formation was established in the form of a 2D map. Lastly, an interpretation of the mechanism of periodic nanostructures formation on copper thin film induced by picosecond laser was established on the basis of our experimental data, seems relevant to the self-organization theory, particularly, in multi-pulses regime.

Keywords: ps and ns laser, LIPSS, TRR, incubation, ablation threshold.



**GREMI - Group de recherche sur
l'Energétique des Milieux Ionisés**

**14 Rue d'Issoudun
45067 Orléans - France**

