



HAL
open science

Effet de champ sous éclairement ultra-bref "Application à la sonde atomique"

Jonathan Houard

► **To cite this version:**

Jonathan Houard. Effet de champ sous éclairement ultra-bref "Application à la sonde atomique". Matière Condensée [cond-mat]. Université de Rouen, 2010. Français. NNT: . tel-00607299

HAL Id: tel-00607299

<https://theses.hal.science/tel-00607299>

Submitted on 8 Jul 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE ROUEN
U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES
École Doctorale : Sciences Physiques, Mathématiques et Information pour l'Ingénieur

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 25 Juin 2010 par

Jonathan Houard

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN
Discipline : Physique - Spécialité : Sciences des Matériaux

**EFFET DE CHAMP SOUS
ÉCLAIREMENT ULTRA-BREF
«APPLICATION À LA SONDE ATOMIQUE»**

Directeur de thèse : **Bernard Deconihout**

Co-directeur de thèse : **Angela Vella**

Membres du Jury

Mme Tatiana E. Itina	Chargée de Recherche	Rapporteur
M. Jérôme Plain	Maître de Conférences	Rapporteur
M. Alain Menand	Professeur	Examineur
M. Lorenzo Marrucci	Professeur	Examineur
M. Didier Blavette	Professeur	Invité
M. François Vurpillot	Maître de Conférences	Invité
Mme Angela Vella	Maître de Conférences	Co-Directeur
M. Bernard Deconihout	Professeur	Directeur

Remerciements

Ce travail a été effectué au Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen (UMR CNRS 6634) dirigé par le Professeur Didier Blavette, que je remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire depuis la première année de mon Master en Physique des Matériaux et d'avoir accepté de participer au jury.

Merci à Tatiana Itina, Chargée de Recherche au Laboratoire Hubert Curien (UMR CNRS 5516) de l'Université Jean Monnet à Saint-Etienne, d'avoir accepté le rôle de rapporteur et pour les riches discussions que nous avons pu avoir lors de sa venue au laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude à Jérôme Plain, Maître de Conférences à l'Institut C. Delaunay (FRE CNRS 2848) de l'Université de technologie de Troyes, d'avoir accepté de rapporter ce document . Je le remercie aussi de m'avoir si bien reçu dans son laboratoire où les échanges furent nombreux .

Je remercie sincèrement Lorenzo Marrucci, Professeur au Laboratory of Nonlinear Optical Spectroscopy à l'Université de Naples, d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Un grand merci à Alain Menand, Professeur à l'Université de Rouen, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie Bernard Deconihout, directeur de thèse, de m'avoir admis dans l'équipe de recherche en instrumentation scientifique et de m'avoir proposé ce sujet passionnant.

Je ne saurai comment remercier comme elle le mérite Angela Vella, Maître de Conférences à l'Université de Rouen, pour la difficulté qu'à dû être l'encadrement de ma thèse, tout en m'apprenant beaucoup de choses et orientant si bien ce travail.

Bien sur, ma profonde gratitude à François Vurpillot, Maître de Conférences à l'Université de Rouen, pour le rôle important qu'il a joué dans ce travail, et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je ne peux que remercier l'ensemble des membres de l'équipe, pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter et la bonne ambiance qui n'a jamais fait défaut.

Merci à mes amis, ceux que j'ai pu croiser dans le laboratoire, tout comme ceux qui n'en-

tendront jamais parler de ce travail, pour leur soutien et leur sympathie.

À mes parents, ma sœur et mon frère.

Sommaire

Introduction	1
I État de l'art : évaporation par effet de champ assistée par laser	3
I.1 La sonde atomique tomographique assistée par laser	3
I.1.1 Évaporation par Effet de Champ	4
I.1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol	8
I.1.3 Les différents régimes d'évaporation par effet de champ assistée par laser	8
I.2 Évaporation par effet de champ assistée par impulsions laser ultra-courtes . . .	9
I.2.1 Contribution des impulsions laser dans l'évaporation par effet de champ	9
I.2.2 Évaporation thermiquement assistée	11
I.2.3 Évaporation optiquement assistée	14
I.3 Discussions	17
I.4 Conclusion	20
II Physique du refroidissement ultrarapide	23
II.1 Réponse thermique d'un cylindre nanométrique	23
II.1.1 Modèle de l'impulsion thermique	24
II.1.2 Application sur un spectre de temps de vol	28
II.2 Mesure de la réponse thermique ultra-rapide de la pointe	29
II.2.1 Observation de la diffusion d'atome à la surface de la pointe	30
II.2.2 Mesure de la température pic	32
II.2.3 Mesure de la vitesse d'évaporation	34
II.2.4 Conclusion	36
II.3 Résolution numérique des équations de Maxwell	37
II.4 Conclusion	41
III Absorption optique d'une pointe nanométrique	43
III.1 Mesure de l'efficacité d'absorption	43
III.1.1 Efficacité d'absorption en fonction de la longueur d'onde	44
III.1.2 Efficacité d'absorption en fonction de la polarisation	45
III.2 Modélisation de l'efficacité d'absorption	47
III.2.1 Modèle du cylindre infini	47
III.2.2 Théorie de Mie	51
III.2.3 Simulation FDTD	52
III.2.4 Conclusion	53
III.3 Mesure de la taille de zone chauffée	54
III.3.1 Protocole expérimental	54
III.3.2 Polarisation axiale	55
III.3.3 Polarisation transverse	57
III.4 Modélisation du confinement de l'absorption	58
III.4.1 Profil d'absorption d'un cône	58

III.4.2	Théorie de la diffraction rigoureuse	62
III.4.3	Simulation FDTD	68
III.4.4	Comparaison aux modèles analytiques	71
III.5	Conclusion	72
IV	Modélisation de la réponse thermique d'une pointe nanométrique	77
IV.1	Introduction : Interaction laser-métal en régime ultra-rapide	78
IV.2	Transport balistique	78
IV.2.1	Description du phénomène de transport balistique	78
IV.2.2	Le transport balistique dans une pointe nanométrique	81
IV.3	Diffusion des électrons chauds	85
IV.3.1	Équation hyperbolique du transfert de la chaleur	85
IV.3.2	Conductivité thermique électronique	86
IV.3.3	Équation parabolique du transfert de la chaleur	87
IV.3.4	Évolution de la température d'une pointe nanométrique éclairée par une impulsion lumineuse	88
IV.4	Diffusion classique de la chaleur	92
IV.5	Utilisation des modèles thermiques	93
IV.5.1	Application à l'aluminium	93
IV.5.2	Application à l'acier	95
IV.5.3	Application à un amorphe métallique	101
IV.6	Conclusion	102
	Conclusions et perspectives	103
	A Optique des métaux	107
	B Détail de calculs	111
B.1	Calcul de l'évolution de la température à l'extrémité de la pointe	111
B.2	Calcul de la vitesse d'évaporation	112
	C Dispositifs expérimentaux	113
C.1	Les sondes atomiques et dispositifs optiques	113
C.1.1	LaWATAP	113
C.1.2	LaTAP	114
C.1.3	Le Banc de Test	114
C.1.4	Amplificateur Paramétrique Optique	115
C.1.5	Système pompe-sonde	116
C.2	Performances du détecteur spatial résolu en temps	117
C.2.1	Correction des longueurs de vol	118
C.2.2	Performance lors de la détection d'évènements multiples	121
	Bibliographie	124

Table des figures

I.1	Principe de la sonde atomique tomographique	4
I.2	Analyse d'un transistor obtenue en La-APT	5
I.3	Diagramme explicatif de l'évaporation par effet de champ	6
I.4	Dépendance en température du champ électrique appliqué pour évaporer par effet de champ différents matériaux	7
I.5	Différents régimes d'évaporation observés en La-APT	9
I.6	Potentiel seuil d'évaporation en fonction de la densité d'énergie laser, et facteur de réduction de champ FR	10
I.7	Efficacité laser en fonction de la polarisation sur une pointe de tungstène	11
I.8	Mesure de la dynamique de température d'une pointe après illumination laser avec une sonde <i>électrique</i>	13
I.9	Schéma : Réponse non linéaire d'un matériaux soumis à un champ optique	15
I.10	Expérience Pompe-Sonde Laser	18
I.11	Mesure Pompe Sonde en recherche de seuil et en mesure de taux d'évaporation	19
I.12	Expériences Pompe-Sonde à champ constant menées sur une pointe de tungstène en polarisation transverse et axiale	20
II.1	Modélisation de l'évolution temporelle de la température de la pointe pour différents angles de cône	26
II.2	Spectre de temps d'évaporation d'un amorphe métallique	29
II.3	Observation laser du mouvement aléatoire d'un atome de surface en FIM sous illumination laser	31
II.4	Mesure de la vitesse d'évaporation d'une pointe de tungstène soumise à des impulsions laser ultra-courtes	33
II.5	Mesure pompe sonde à grand retard	35
II.6	Maille de calcul de la Méthode FDTD	37
II.7	Carte d'intensité du champ électrique optique autour de la pointe	38
II.8	Carte d'absorption d'une pointe de tungstène	40
III.1	Réduction du champ continu en fonction de la puissance laser et de la longueur d'onde	44
III.2	Efficacité laser en fonction de la longueur d'onde et absorption	46
III.3	Efficacité du laser en fonction de la polarisation à différentes longueurs d'onde	47
III.4	Efficacité d'absorption $Q_{a /\perp}^{cyl}$ d'un cylindre de tungstène	50
III.5	Efficacité d'absorption $Q_{a /\perp}^{cyl}$ d'un cylindre infini d'aluminium et efficacité laser en <i>La-APT</i>	51
III.6	Efficacité d'absorption calculée une nanoparticule d'aluminium en fonction de la longueur d'onde	52
III.7	Absorption d'un cylindre semi-infini d'aluminium	53
III.8	Durée d'évaporation d'une pointe d'aluminium en fonction de λ en polarisation axiale	56

III.9	Durée d'évaporation d'une pointe d'acier en fonction de λ en polarisation axiale	56
III.10	Durée d'évaporation d'une pointe d'aluminium en fonction de λ en polarisation transverse	57
III.11	Efficacité d'absorption le long de l'axe d'une pointe d'aluminium	59
III.12	Densité de puissance absorbée $\mathcal{D}_{a /\perp}$ le long de l'axe d'une pointe d'aluminium	60
III.13	Dynamique d'évaporation à l'aide des profils de densité d'absorption	62
III.14	Schéma de la géométrie étudiée dans le cadre de la diffraction rigoureuse . .	63
III.15	Calcul des champs autour d'une demi-plaque infinie dans le cadre de la théorie de la diffraction rigoureuse en polarisation \mathbf{F}	65
III.16	Calcul des champs autour d'une demi-plaque infinie dans le cadre de la théorie de la diffraction rigoureuse en polarisation \mathbf{H}	67
III.17	Carte d'absorption 3D calculée en FDTD pour une pointe d'aluminium en polarisation axiale	69
III.18	Carte d'absorption 3D calculée en FDTD pour une pointe d'aluminium en polarisation axiale	70
III.19	Profil d'absorption d'une pointe d'aluminium en polarisation axiale	70
III.20	Carte d'absorption 3D $\mathcal{A}_{i,j,k \perp}$ calculée en FDTD pour une pointe d'aluminium en polarisation axiale	71
III.21	Comparaison de l'efficacité d'absorption en FDTD et par le modèle du cylindre infini en lumière IR	72
III.22	Comparaison de l'efficacité d'absorption en FDTD et par le modèle du cylindre infini en lumière UV	73
III.23	Comparaison de la carte d'absorption calculée en FDTD et de l'observation d'une pointe après analyse	74
III.24	Déformation de pointes sous irradiation laser	75
IV.1	Les trois phases de relaxation pour des électrons excités optiquement dans un métal	79
IV.2	Schéma explicatif de la prise en compte des effets balistiques	82
IV.3	Prise en compte des effets balistiques dans une pointe	84
IV.4	Carte d'absorption et carte de gain d'énergie du système après transport balistique pour une pointe d'aluminium	93
IV.5	Dynamique de chauffage d'une pointe nanométrique d'aluminium	95
IV.6	Évolution de la température d'une pointe d'aluminium et dynamique d'évaporation associée	96
IV.7	Cartes de gain d'énergie du système après transport balistique pour une pointe d'acier	97
IV.8	Dynamique de chauffage d'une pointe nanométrique d'acier	98
IV.9	Dynamique de température d'une pointe d'incox après éclairnement par une impulsion laser	99
IV.10	Chauffage non-homogène de l'extrémité d'une pointe d'acier	100
IV.11	Spectre de temps d'évaporation d'un amorphe métallique et comparaison avec le modèle	101
IV.12	Carte d'absorption d'une pointe d'or située en face d'un substrat d'or	104
IV.13	Analyse d'une pointe de silicium en LAWATAP à différentes longueurs d'onde	105
C.1	Montage expérimental utilisant l'OPA pour faire varier la longueur d'onde de l'impulsion laser	115
C.2	Montage expérimental utilisant pour effectuer les mesures pompe-sonde . . .	116

C.3	Étude des différentes corrections de spectre de masse sur une analyse d'une pointe en Silicium sur le LAWATAP	119
C.4	Études de corrections basiques sur une analyse en LAWATAP	120
C.5	Cartes de la masse moyenne mesuré sur le détecteur après correction du second ordre	122
C.6	Influence des détections multiples sur la résolution en masse	123

Liste des Abréviations

Abréviations

- aDLD* *advanced Delay Line Detector* détecteur à ligne à retard à traitement numérique des signaux , page 117
- DLD* *Delay Line Detector* détecteur à ligne à retard , page 117
- FDTD* Finite-Difference Time-Domain method
- La-APT* Laser assisted Atom Probe Tomography
- LaTAP* *Laser assisted Tomographic Atom Probe* Sonde atomique tomographique assistée par laser , page 113
- LaWATAP* *Laser assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe* Sonde atomique tomographique à angle large assistée par laser , page 113
- MCP* *Micro Channel PLate* galette à micro canaux , page 117
- OPA* *optical parametric amplifier* amplificateur paramétrique optique , page 115

Constantes

ϵ_0	permittivité diélectrique du vide	$8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$
μ_0	Perméabilité du vide	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{kgA}^{-2}\text{s}^{-2}$
c	Célérité de la lumière	$2.99792 \cdot 10^8 \text{m/s}$
e	Charge élémentaire	$1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$
h	Constante de Planck	$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{Js}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$

Fonctions

- \mathcal{G} Fonction de l'intégrale de Fresnel, voir équation (III.15)
- $\mathcal{H}_m^{(2)}$ Fonction de Hankel de seconde espèce d'ordre m
- \mathcal{J}_m Fonction de Bessel de première espèce d'ordre m

Grandeurs Physique

α	Coefficient de diffusivité du matériau considéré	$[\text{m}^2/\text{s}]$
β	Facteur de champ	
γ	Angle de cône de la pointe	$[\circ]$
κ	Coefficient d'atténuation de l'intensité lumineuse dans un métal	
κ_e	Conductivité thermique des électrons	$[\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}]$

$\langle P_a \rangle$	Moyenne temporelle de la puissance lumineuse absorbée	[W/m ²]
$\langle P_i \rangle$	Moyenne temporelle de la puissance lumineuse incidente	[W/m ²]
ν	Fréquence d'attaque des phonons de surface	[s ⁻¹]
ω	Pulsation de l'onde lumineuse	[rad/s]
ϕ	Vitesse d'évaporation , voir équation (I.3)	[at/s]
$\tau_{cooling}$	Constante de refroidissement de la pointe	[s]
τ_{e-ph}	Constante de temps de couplage entre électrons et phonons	[s]
τ_{evap}	Constante de temps correspondant au temps d'émission de la pointe après son illumination	[s]
τ_{laser}	Durée de l'impulsion laser	[s]
τ_{PP}	Retard entre l'impulsion sonde et l'impulsion pompe	[s]
τ_{th}	Constante de temps de mise à l'équilibre des électrons hors équilibres	[s]
R	Coefficient de réflexion	
θ	Angle de polarisation par rapport à l'axe de la pointe	[rad]
\tilde{n}	Indice optique complexe du matériau considéré	
$\varphi_{at/imp}$	Taux d'évaporation de la pointe correspondant au nombre d'atomes évaporés par une impulsion , voir équation (I.8)	[at/imp]
s_{bal}	Profondeur de pénétration balistique	[m]
s_{opt}	Profondeur de peau optique	[m]
\vec{k}	Vecteur d'onde de l'onde lumineuse	[rad/m]
\vec{S}	Vecteur de Poynting	[W/m ²]
B	Induction magnétique	[T]
C_e	Capacités calorifiques du gaz d'électron	[JK ⁻¹ m ⁻³]
C_l	Capacités calorifiques du réseau cristallin	[JK ⁻¹ m ⁻³]
D	Déplacement électrique	[C/m ²]
E_{laser}	Densité d'énergie incidente sur la pointe par impulsion laser	[J/m ²]
F	Champ électrique	[V/m]
f	Fréquence de répétition du laser	[Hz]
F_{DC}	Champ électrique continu régnant à l'extrémité de la pointe, voir équation (I.1)	[V/nm]
F_{evap}	Champ électrique nécessaire à la surface de la pointe pour l'évaporer à $T = 0$ K	[V/nm]
F_{OR}	Champ électrique redressé à la surface de la pointe	[V/m]
FR	<i>Field Reduction</i> , facteur de réduction du champ d'évaporation continu	
g	Couplage entre la température des électrons et la température du réseau	[WK ⁻¹ m ⁻³]
H	Excitation magnétique	[A/m]
$I(t)$	Intensité de l'impulsion laser	[W/m ²]

J	Densité de courant	[A/m ²]
K_n	Taux d'évaporation , voir équation (I.2)	[s ⁻¹]
LE	<i>Laser Efficiency</i> , efficacité laser en La-APT	[1/ (Jm ⁻²)]
M/n	Rapport masse sur charge de l'ion évaporé	[uma]
N	Nombre d'atomes en position de s'évaporer	
n	Partie réelle de l'indice optique du matériau considéré	
$n\kappa$	Partie imaginaire de l'indice optique du matériau considéré	
P	Polarisation	[C/m ²]
$P_{bal}(\vec{r})$	Probabilité de trouver un électron balistique à la position \vec{r}	
Q'_0	Barrière d'énergie sans champ électrique appliqué , voir équation (I.4)	[eV]
Q_n	Barrière d'énergie du modèle d'évaporation par effet de champ	[eV]
R	Rayon de l'hémisphère terminant la pointe	[nm]
T	Température de la pointe	[K]
T_0	Température de la pointe avant son illumination	[K]
T_e	Température électronique	[K]
T_l	Température du réseau cristallin	[K]
T_{max}	Température maximale atteinte par la pointe après son illumination	[K]
T_{rise}	Élévation de la température de l'extrémité de la pointe après son illumination	[K]
t_{vol}	Temps de vol d'un ion évaporé	[s]
V_{DC}	Potentiel électrique appliqué à la pointe	[kV]
w	Largeur de la taille de zone chauffée effective sur la pointe	[m]
$\mathcal{A}_{i,j,k}$	Densité de puissance absorbée en i, j, k , voir équation (II.25)	[W/m ³]
\mathcal{E}	Énergie par impulsion laser	[J]
$\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$	Densité d'énergie gagnée par le système à la position \vec{r}	[J/m ³]

Introduction

Si on sait généralement comment une thèse commence, on sait rarement sur quel chemin elle va mener. Par exemple, au sein de l'équipe d'instrumentation, la thèse précédant ce travail, conduite par B. Gault, s'est intéressée à la faisabilité d'utiliser des impulsions laser ultra-brèves pour déclencher l'évaporation par effet de champ. Au cours de cette thèse, l'équipe d'instrumentation a mis au point un instrument nouveau et très performant : une sonde atomique couplée à un laser à impulsions ultra brèves. Cet instrument est capable d'analyser la plupart des matériaux à l'échelle atomique, pour peu qu'ils jouent le rôle d'émetteur à effet de champ ; c'est à dire que l'on sache les *tailler* sous forme de *pointes*, des objets très fins et effilés. Cette thèse s'est terminée par la publication d'une théorie nouvelle expliquant les très grandes performances de l'instrument, l'évaporation par effet de champ assistée par le redressement optique de l'onde laser. Le champ électrique induit par une impulsion laser ultra-brève est tellement intense qu'il provoque un déplacement anisotrope des électrons du matériaux constituant la pointe. Il en résulte une forte polarisation du matériau, capable d'arracher les atomes de surface. Il a même été montré que cette découverte peut expliquer des résultats dans d'autres domaines, par exemple, l'ablation anisotrope de nanoparticules [1].

Fort de cette théorie, la présente thèse a été lancée afin d'étudier plus en détail cette physique originale et d'obtenir des résultats pouvant être utiles à d'autres techniques *de pointe* (STM ou AFM assistée par laser, nano-indentation, émission d'électrons...). De plus, le redressement optique laissait supposer la génération d'une onde térahertz par la pointe, qui peut avoir de nombreuses applications en imagerie. Pour cela, nous avons planifié d'utiliser la sonde atomique assistée par laser pour mesurer les différents paramètres du redressement optique. Cette thèse avait aussi pour objectif de trancher le débat qui animait la communauté de la sonde atomique : expliquer pourquoi dans certains cas l'évaporation par effet de champ est ultra-brève, donc attribuable au redressement optique, et pourquoi dans d'autres cas elle est longue, donc attribuable à des effets de chauffage de la pointe.

Au cours de ce travail, *l'histoire* s'est répétée. Nous sommes arrivés à des résultats inattendus, et nous avons remis en question ce que nous pensions à l'origine. Bien que nous ayons atteint une partie des objectifs fixés, les mesures du champ redressée n'ont pu se faire. En fait, de nombreuses analyses de matériaux ont été réalisées en sonde atomique laser et publiées sans

que la physique de l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions laser ultra-brèves soit réellement comprise. Nous sommes maintenant en mesure d'expliquer beaucoup mieux les différents résultats obtenus en sonde atomique laser. Nous montrerons que s'il est certain que le redressement du champ optique existe, c'est loin d'être un effet prépondérant. De même, s'il est certain que la pointe est chauffée par l'impulsion ultra-brève, ce chauffage est loin d'être classique.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous exposerons la physique de l'émission par effet de champ, son application en sonde atomique, ses développements récents et, en particulier, le déclenchement de l'émission assistée par des impulsions laser ultra-brèves.

Dans le second chapitre, nous détaillerons pourquoi il est possible d'évaporer par effet de champ dans des régimes de temps ultra-court, régime de temps mesuré expérimentalement. Cela nous permet de montrer que la cause de l'émission ultra-courte est un phénomène d'absorption localisée.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons les facteurs expérimentaux jouant sur la localisation de l'absorption ce qui nous permettra de montrer que différents phénomènes de diffraction sont responsables de la forte localisation de l'absorption.

Enfin dans le dernier chapitre, nous présenterons un modèle thermique tridimensionnel développé pour prendre en compte l'interaction laser-pointe et interpréter les différents résultats expérimentaux présentés tout au long de cette thèse.

Chapitre I

État de l'art : évaporation par effet de champ assistée par laser

La sonde atomique tomographique est un instrument d'analyse de matériaux à l'échelle de l'atome [2, 3, 4, 5]. Cet instrument analytique, très utilisé en sciences des matériaux, est limité aux matériaux métalliques. Un grand pas a été franchi dans le développement de cet instrument lorsqu'un laser à impulsion ultra-courte lui a été adjoint[6, 7]. La technique s'est alors ouverte à de nouveaux matériaux (multicouche magnétique[8], semi-conducteur[9], isolant[10]) tout en conservant ses qualités de résolution spatiale (voir FIG. I.1 (b) et I.2). On parle alors de tomographie atomique assistée par laser, *La-APT*¹.

La physique de l'évaporation par effet de champ assisté par impulsions ultra-brèves fait l'objet d'un vif débat au sein de la communauté de la sonde atomique. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation de la sonde atomique laser et de son fonctionnement. Dans une seconde partie, les deux principales théories de l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions lasers ultra-brèves sont détaillées. Des résultats récents nous permettent de conclure dans la dernière partie de ce chapitre quant au phénomène responsable de l'évaporation.

I.1 La sonde atomique tomographique assistée par laser

Le principe de la sonde atomique tomographique est décrit de façon exhaustive dans de nombreux ouvrages de référence [11, 12, 13].

L'échantillon préparé sous forme d'une pointe de faible rayon de courbure ($R < 50$ nm) est placé dans une enceinte à ultra-vide ($\approx 10^{-10}$ mBar) et soumis à un haut potentiel électrique

1. de l'anglais Laser assisted Atom Probe Tomography

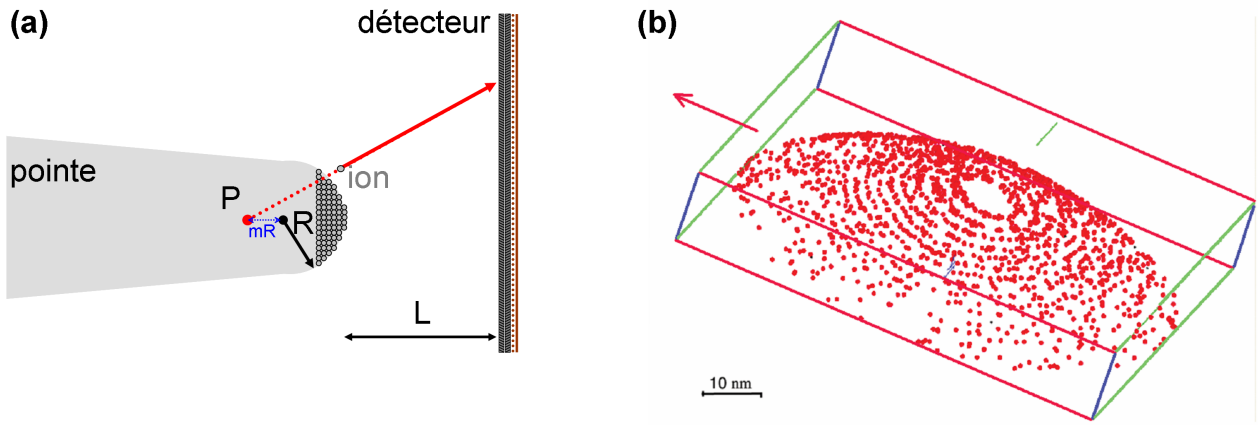


FIGURE I.1 – (a) Principe de la sonde atomique tomographique : les atomes évaporés de la surface de la pointe sont projetés sur le détecteur sensible en position. (b) Image de désorption d’une pointe de tungstène obtenue en La-APT

V_{DC} de quelques kilovolts. Un champ électrique colossal de plusieurs milliards de volts par mètre règne à l’extrémité de la pointe, suffisant pour ioniser les atomes de la surface de la pointe, phénomène appelé évaporation par effet de champ.

Lorsqu’un atome de surface est ionisé, il est projeté sur un détecteur sensible à la position de l’impact[4, 14, 15]². Cette projection, étant bijective, permet de remonter à la position d’origine de l’atome sur la pointe (voir FIG. I.1 (a)) [16, 17]. Le grandissement est de plusieurs millions, et la résolution spatiale de l’ordre du nanomètre. La troisième dimension de l’image (la profondeur), est obtenue à partir de l’ordre de détection des ions.

En La-APT, les ions sont émis de la surface de la pointe par la combinaison d’un fort champ électrique et d’une impulsion laser ultra-brève. Ces ions sont identifiés chimiquement par spectrométrie de masse à temps de vol[3, 19, 6]. La qualité des spectres de masse est une donnée importante dans l’interprétation d’une analyse. Dans cette partie nous détaillerons dans un premier temps l’évaporation par effet de champ puis la spectrométrie de masse à temps de vol. Nous finirons par montrer que différents régimes d’évaporation peuvent avoir lieu.

I.1.1 Évaporation par Effet de Champ

L’application du potentiel V_{DC} engendre la création, par effet de pointe, d’un fort champ électrique F_{DC} qui s’exprime sous la forme :

$$F_{DC} = \frac{V_{DC}}{\beta \cdot R} \quad (\text{I.1})$$

2. voir annexe C.1 pour une description plus précise du détecteur utilisé

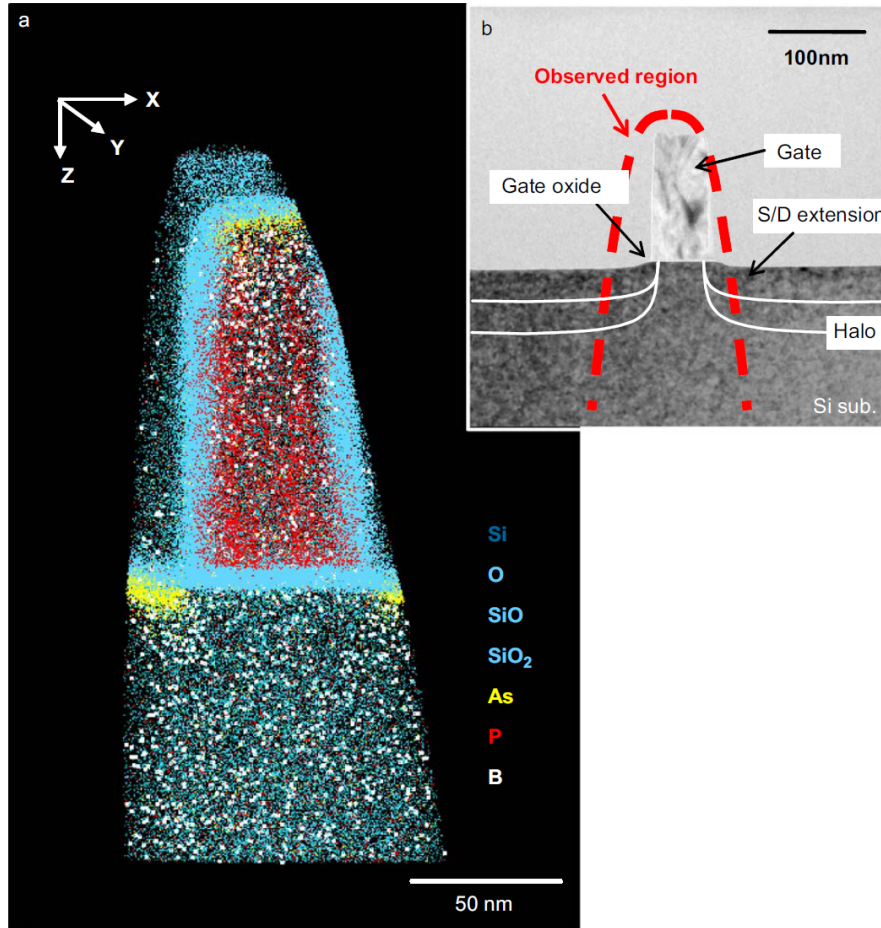


FIGURE I.2 – (a) Résultat d’une analyse en La-APT d’un transistor type MOSFET. Dans un souci de clarté, seulement 0.1% des atomes de Si ont été représentés. (b) Vu en microscopie en transmission du transistor avec en pointillé rouge une représentation de la pointe réalisée. [18]

avec β le *facteur de champ* compris entre 2 et 8. Ainsi, pour un potentiel de $V_{DC} = 1$ kV, un rayon de courbure $R = 20$ nm et un facteur $\beta = 5$, le champ à la surface de l’extrémité de la pointe est de l’ordre de 10 V/nm.

Ce champ est suffisant pour provoquer l’ionisation des atomes en position de *coin*³. Deux modèles assez simples donnent une interprétation du phénomène, le modèle de la force image (modèle de Müller-Schottky [13]) et le modèle d’intersection (modèle de Gomer[20]). L’approche de ces modèles est classique, tous les deux considèrent un atome adsorbé sur une surface métallique parfaite et continue (jellium) et soumis à un fort champ. Dans ce cas, l’atome pour devenir un ion, doit franchir une barrière Q_n (voir FIG. I.3). Dans la majorité des cas cela se fait par activation thermique, bien que le passage par effet tunnel puisse intervenir⁴. Selon ces hypothèses, le taux d’évaporation de l’atome K_n suit une loi d’Arrhénius :

$$K_n = \nu \exp\left(\frac{-Q_n}{k_B T}\right) \quad (\text{I.2})$$

3. c’est à dire un atome situé sur le bord d’une terrasse atomique

4. cependant cela n’a lieu que pour des températures très basses, proche de 0 K et pour des éléments légers

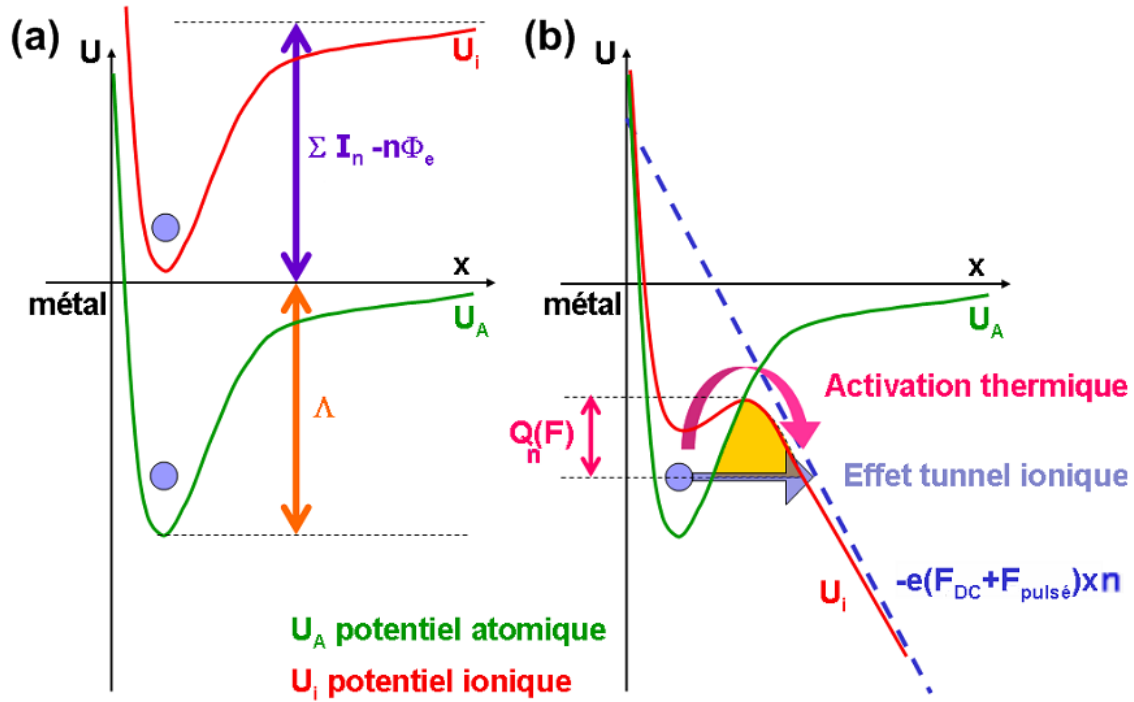


FIGURE I.3 – Diagramme des potentiels, atomique et ionique, en fonction de la distance en l'absence de champ électrique en (a). Λ est l'énergie de sublimation, I_n est l'énergie de la n -ème ionisation, Φ le travail de sortie des électrons. Diagramme des potentiels, atomique et ionique, en fonction de la distance en présence de champ électrique en (b)

- n correspond au nombre d'ionisation
- k_B est la constante de Boltzmann⁵
- ν est la fréquence d'attaque des phonons de la surface de la pointe

Lors d'une expérience d'évaporation par effet de champ, la vitesse d'évaporation ϕ correspond à la somme des taux d'évaporation K_n de chacun des N atomes en position de s'évaporer sur la surface d'analyse. En considérant un nombre moyen d'atome $\langle N \rangle$ en position de s'évaporer et le même taux K_n pour chacun des atomes, la vitesse d'évaporation s'exprime :

$$\phi = \nu \cdot \langle N \rangle \exp\left(\frac{-Q_n}{k_B T}\right) \quad (\text{I.3})$$

L'expression de Q_n dépend du modèle considéré. Des expériences ont été menées pour déterminer les lois de variation de cette barrière. Le champ correspondant au champ électrique nécessaire pour totalement annuler la barrière d'énergie Q_n (F_{evap}), et ainsi permettre l'évaporation à 0K, est F_{evap} , le champ d'évaporation du matériau. Expérimentalement les valeurs du champ d'évaporation ainsi définies ont pu être mesurées : 19 V/nm pour l'aluminium, 35 V/nm pour le fer, 60 V/nm pour le tungstène[11].

5. $k_B \approx 1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

De manière empirique, la barrière Q_n s'exprime comme une fonction linéaire du champ :

$$Q_n(F) \approx Q'_0 \left(1 - \frac{F}{F_{evap}} \right) \quad (\text{I.4})$$

avec Q'_0 l'énergie de la barrière sans champ. En injectant $Q_n(F)$ dans l'équation (I.3), pour une vitesse constante d'évaporation ϕ_0 on abouti à :

$$\frac{F}{F_{evap}} = 1 - \frac{k_B}{Q'_0} \cdot \ln \left(\frac{\phi_0}{\nu \cdot \langle N \rangle} \right) \cdot T \quad (\text{I.5})$$

Le champ d'évaporation relatif ($\frac{F}{F_{evap}}$) décroît linéairement en fonction de la température de la pointe comme observé dans la littérature sur une large gamme de température [21].

Les modèles développés par Müller[13] et par Gomer[20] sont plus complexes que la simple dépendance linéaire de l'équation I.4. Bien que donnant une interprétation physique de l'évaporation par effet de champ, ils n'expliquent pas correctement tous les résultats expérimentaux obtenus tels que ceux obtenus par Wada *et al* (voir FIG. I.4). C'est pourquoi dans la suite, nous en resterons au modèle empirique qui prévoit très bien la plupart des résultats expérimentaux et nous utiliserons l'expression de la barrière d'énergie $Q_n(F)$ présentée précédemment dans l'équation I.4.

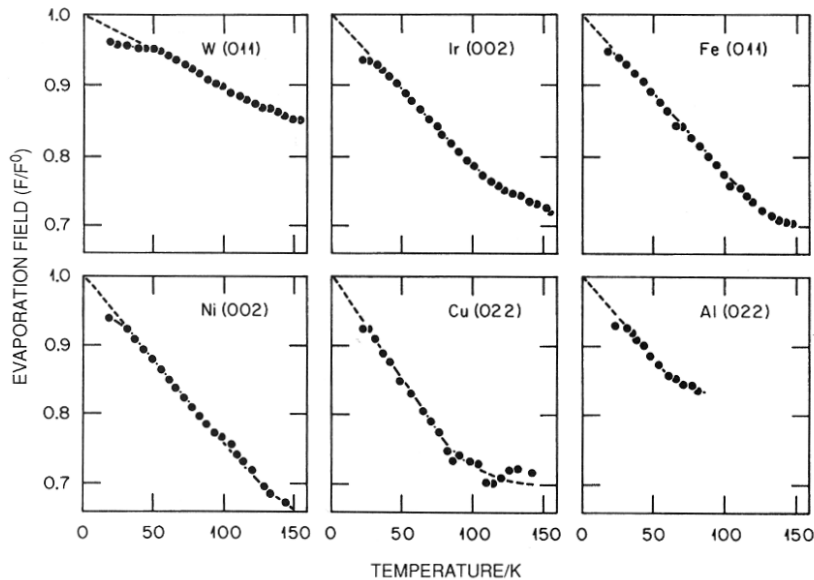


FIGURE I.4 – Dépendance en température du champ électrique appliqué pour évaporer par effet de champ différents matériaux à un taux de 0.1 couche atomique par seconde. Les champs sont normalisés par rapport à la valeur extrapolée F^0 correspondant au seuil d'évaporation à 0 K. (image issu de [21])

I.1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

La mesure de la durée de vol d'un ion permet de remonter à sa nature élémentaire. C'est le principe de la spectrométrie de masse à temps de vol. Lorsqu'un ion est évaporé, il obtient une énergie cinétique E_c égale à l'énergie potentielle E_p de l'ion n fois chargé au contact de la pointe portée au potentiel positif V_{DC} .

$$E_p = neV_{DC} = E_c = \frac{1}{2}Mv^2 \quad (\text{I.6})$$

avec

- e est la charge élémentaire
- M est la masse de l'ion évaporé
- v est la vitesse de l'ion
- n est la charge de l'ion

Utilisant cette équation, le rapport masse sur charge s'exprime sous la forme :

$$\frac{M}{n} = 2eV_{DC} \frac{t_{vol}^2}{L^2} \quad (\text{I.7})$$

Le temps de vol est la durée qui s'écoule entre l'instant où est provoquée l'évaporation par l'impulsion laser et l'instant où l'ion est détecté.

I.1.3 Les différents régimes d'évaporation par effet de champ assistée par laser

De nombreuses expériences réalisées en La-APT montrent des comportements différents : les analyses réalisées sur certains matériaux (tungstène, aluminium, fer, cuivre...) présentent de très bonnes reconstructions tridimensionnelles (observation des plans atomiques perpendiculairement à la direction de l'analyse) et une résolution en masse uniquement limitée par le système de détection comme le montre la FIG I.5 (a). D'autres expériences réalisées par exemple sur des verres métalliques ont conduit à une résolution en masse très mauvaise comme montré sur la FIG I.5 (b). Dans ce cas, l'évaporation se produit pendant un temps largement supérieur à la durée de l'impulsion. En FIG I.5 (c) est présenté un troisième régime observé pour des matériaux semi-conducteurs. Ici la résolution en masse à mi-hauteur est très bonne, mais elle est beaucoup plus dispersée au pied, bien loin des limitations du détecteur.

Ce comportement, variable en fonction des matériaux, laisse entrevoir que plusieurs mécanismes entrent en jeu dans l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions laser ultra-brèves. Il est donc important de comprendre les phénomènes d'évaporation pour expliquer ces différents comportements.

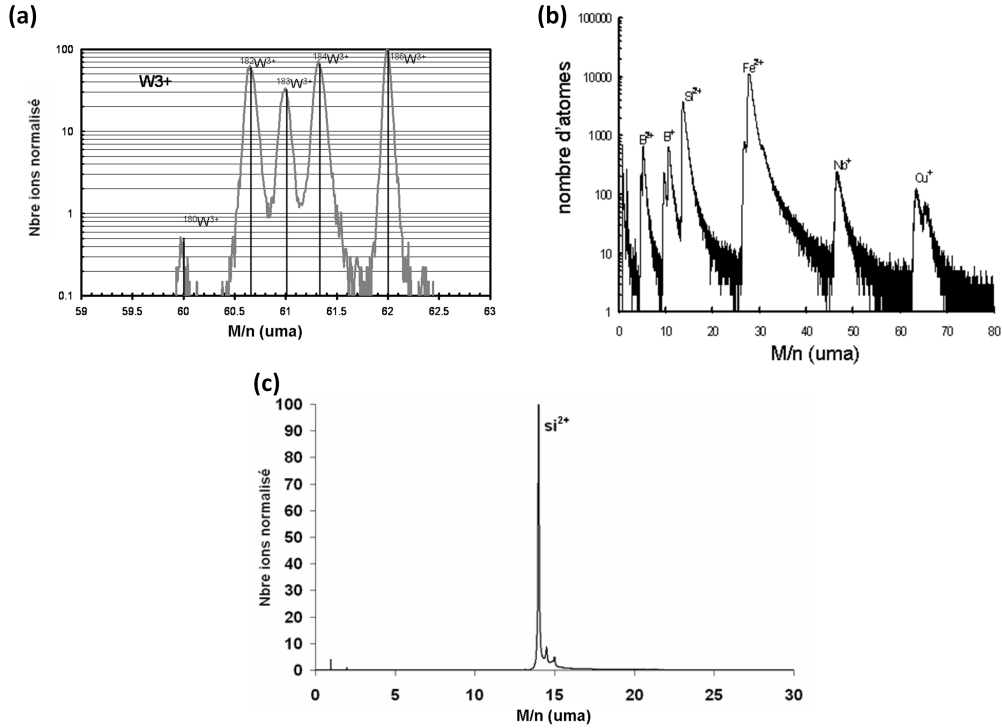


FIGURE I.5 – Différents régimes d'évaporation observés en *La-APT* sur différents matériaux à $\lambda = 1030$ nm en polarisation axiale. En (a) Tungstène, en (b) verre métallique, en (c) Silicium.

I.2 Évaporation par effet de champ assistée par impulsions laser ultra-courtes

I.2.1 Contribution des impulsions laser dans l'évaporation par effet de champ

Lors des analyses en *La-APT*, c'est la combinaison d'un potentiel continu en permanence appliquée à la pointe et d'une impulsion laser qui provoque l'évaporation par effet de champ. Le potentiel continu permet de maintenir la pointe en permanence sous champ de façon à la protéger des gaz résiduels du vide et à fixer l'énergie des ions évaporés. L'impulsion laser fixe l'instant de départ des ions et permet ainsi d'effectuer des mesures temporelles très précises pour identifier les ions par spectrométrie de masse à temps de vol.

Autant pour effectuer des mesures reproductibles que pour comprendre la physique du phénomène d'évaporation, il est nécessaire de connaître les contributions respectives du potentiel continu et de l'impulsion laser. Expérimentalement, on observe que lorsque le champ électrique est fixé à l'extrémité de la pointe et que l'énergie des impulsions laser est augmentée, la quantité d'ions détectés augmente de manière exponentielle, on parle de taux d'évaporation de la pointe, $[\varphi_{at/imp}]_{détecteur}$ que l'on exprime en atome détecté par impulsion. Cette valeur est directement proportionnelle au nombre moyen d'ions émis par la pointe après une impul-

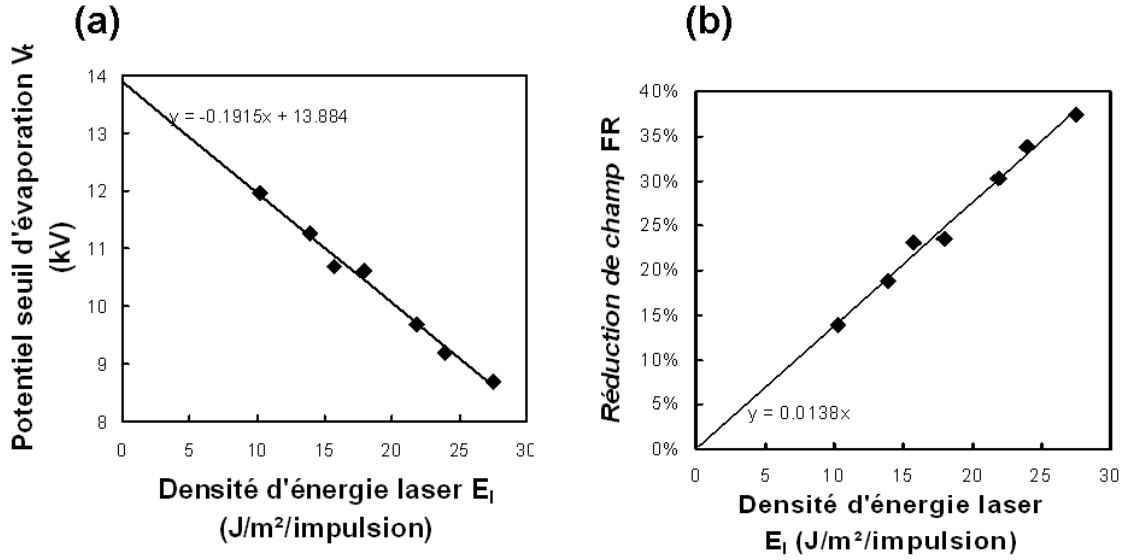


FIGURE I.6 – Potentiel seuil d'évaporation en fonction de la densité d'énergie laser, et facteur de réduction de champ FR.

(a) Potentiel seuil V_t en fonction de la densité d'énergie laser E_{laser} pour atteindre une vitesse de détection égale à 0.005 atome/impulsion sur une pointe de tungstène (pointe de rayon de courbure $R \approx 50$ nm; laser : longueur d'onde $\lambda = 780$ nm, durée de l'impulsion $\tau = 130$ fs, taux de répétition 1 kHz). (b) FR calculé à partir de l'équation I.9 en fonction de la densité d'énergie laser.

sion laser $[\varphi_{at/imp}]_{pointe} \cdot [\varphi_{at/imp}]_{pointe}$ correspond à l'intégrale dans le temps de l'équation de la vitesse d'évaporation donnée par l'équation I.3 :

$$[\varphi_{at/imp}]_{detecteur} \propto [\varphi_{at/imp}]_{pointe} \equiv \varphi_{at/imp} = \int_0^{+\infty} \nu \cdot \langle N \rangle \exp\left(\frac{Q_n(F(t))}{k_B T(t)}\right) dt \quad (I.8)$$

$Q_n(F(t))$ correspond à la valeur de la barrière en fonction du temps au cours de l'impulsion laser et $T(t)$ à l'évolution de la température en fonction du temps après l'impulsion laser.

Expérimentalement, on recherche en fonction de la densité de l'impulsion laser focalisée sur la pointe, le potentiel continu, V_{DC} , nécessaire pour atteindre un taux d'évaporation donné (le potentiel seuil d'évaporation) : on obtient alors une décroissance linéaire comme montré en FIG. I.6 (a). La régression linéaire effectuée permet d'obtenir une ordonnée à l'origine qui est le potentiel continu d'évaporation sans laser : $V_{DC}(E_{laser} = 0)$. Cette valeur sert à comparer les valeurs de $V_{DC}(E_{laser})$ obtenues expérimentalement et obtenir la contribution du laser que l'on nomme FR.

$$FR(E_{laser}) = \frac{V_{DC}(E_{laser} = 0) - V_{DC}(E_{laser})}{V_{DC}(E_{laser} = 0)} \quad (I.9)$$

FR est issu de l'anglais *field reduction*, correspond à la fraction d'abaissement du champ par rapport au champ d'évaporation continu sans énergie laser.

On peut ainsi tracer la variation de FR en fonction de la densité d'énergie laser et retrouver une loi linéaire (FIG. I.6). La pente de la régression linéaire (en $FR/(Jm^2)$) donne directe-

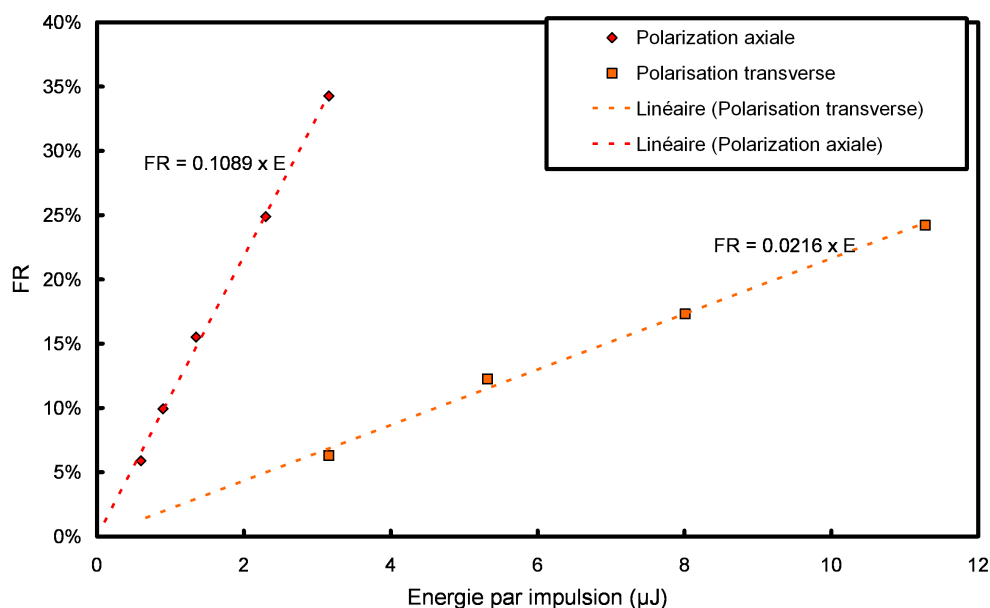


FIGURE I.7 – Efficacité laser en fonction de la polarisation sur une pointe de tungstène. Variation de FR en fonction de l'énergie par impulsion lumineuse pour $\lambda = 1030 \text{ nm}$ dans les cas de polarisation axiale et transverse.

ment accès à l'efficacité du laser sur l'évaporation pour les conditions utilisées (matériaux, polarisation, longueur d'onde, taille de la pointe). Cette valeur, nommée LE est d'une grande importance pour comparer les différents résultats. Ainsi dans la FIG. I.7, la courbe de FR a été mesurée pour une même pointe de tungstène dans les deux cas de polarisation (axiale et transverse). On constate que la pente dans le cas axial est 5 fois plus grande que dans le cas transverse. Ainsi dans ces conditions d'expérience le laser en polarisation axiale est 5 fois plus efficace sur l'évaporation par effet de champ que en polarisation transverse.

La valeur de réduction de champ FR est la principale valeur sur laquelle on peut jouer au cours des analyses. Une analyse dans des conditions classiques est effectuée pour $FR = 15 - 20 \%$.

I.2.2 Évaporation thermiquement assistée

Une partie des expériences réalisées en *La-APT* ne laissait aucun doute quant au phénomène provoquant l'évaporation. Le phénomène ne pouvait être que thermiquement assisté parce que l'émission avait lieu sur une durée plus longue que l'impulsion laser (voir Fig. I.5 (b)). Ainsi dans cette partie, on fait l'hypothèse que l'impulsion laser ne modifie pas la valeur du champ électrique qui règne à l'extrémité de la pointe et par conséquent la valeur de la barrière

d'énergie Q_n , utilisée dans les équations (I.3) et (I.8) reste constante⁶. Seule la température de la pointe est modifiée. On peut considérer, du fait des propriétés d'absorption des photons dans un métal, que l'augmentation de température de la pointe après son illumination par l'impulsion laser femtoseconde est proportionnelle à E_{laser} la densité d'énergie laser (ou éclairement)[22].

$$T_{rise} = \delta \cdot E_{laser} \quad (I.10)$$

où δ est une constante d'unité $\text{K}/(\text{J}/\text{m}^3)$

De plus, si nous allons considérer que la température de base de la pointe T_0 (avant son illumination) est très petite devant l'augmentation de température. Cette dernière hypothèse trouve sa justification dans à la fois les conditions dans lesquelles les expériences sont réalisées (échantillon refroidi à température cryogénique) et dans la théorie de l'évaporation par effet de champ. En effet, avant l'impulsion laser, la vitesse d'évaporation est quasiment nul (inférieur à $1 \text{ atome} \cdot \text{s}^{-1}$) et extrêmement élevé après (supérieur à $10^7 \text{ atomes} \cdot \text{s}^{-1}$). Cela a lieu uniquement si $T_{rise} \gg T_0$. Dans ce cas, on a :

$$T_{max} = T_0 + T_{rise} \approx T_{rise} \approx \delta \cdot E_{laser} \quad (I.11)$$

avec δ une constante de proportionnalité.

Si on considère, pour simplifier le problème que l'éclairement ne fait que provoquer une élévation de la température de la pointe sous forme d'un créneau de température depuis 0 K à T_{max} pendant une durée $\tau_{evap}^{thermique}$, alors l'équation (I.8) s'intègre directement :

$$\varphi_{at/imp}^{thermique} = \tau_{evap}^{thermique} \cdot \nu \cdot \langle N \rangle \exp\left(\frac{-Q_n}{k_B T_{max}}\right) \quad (I.12)$$

Bien sur, considérer un créneau de température est bien loin de la réalité et ne permet pas d'expliquer la forme des pics du spectre de masse, présentée en FIG. I.5 (b) mais cela permet d'évaluer qualitativement la dépendance du taux d'évaporation avec l'éclairement laser. On explique ainsi très simplement la dépendance linéaire du potentiel seuil d'évaporation en fonction de l'éclairement laser (présenté en partie I.2.1). Ces expériences étant réalisées à $\varphi_{at/imp}^{thermique} = \varphi_0$ constant, en utilisant les équations (I.4) et I.11 on obtient une expression de la forme :

$$F_{DC} = F_{evap} [1 - a \times E_{laser}] \quad (I.13)$$

avec

$$a = \ln\left(\frac{\varphi_0}{\tau_{evap}^{thermique} \cdot \nu \cdot \langle N \rangle}\right) \frac{k_B \delta}{Q_0}$$

On retrouve bien la linéarité du potentiel seuil d'évaporation en fonction de l'éclairement laser tel que présenté en FIG. I.6.

6. uniquement dépendante de la valeur du potentiel continu appliqué à la pointe

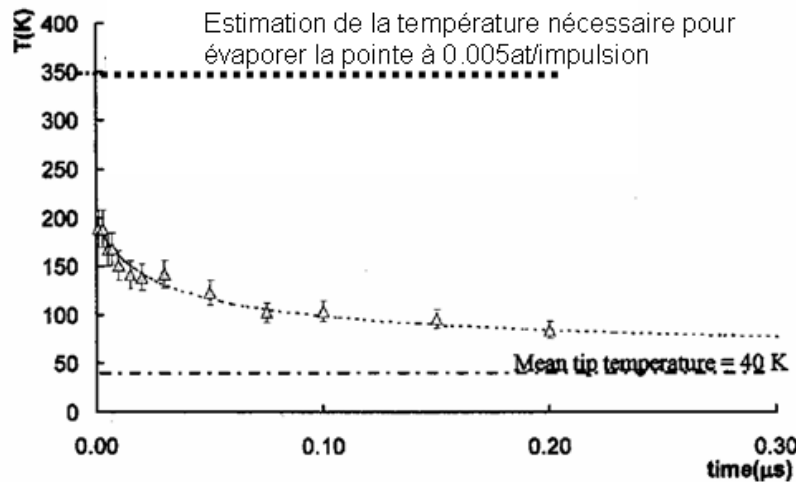


FIGURE I.8 – Mesure pompe (laser)-sonde (impulsion électrique) permettant d’observer la dynamique temporelle du refroidissement de la pointe après l’impulsion laser. On constate que l’équation II.8 suit très bien les données expérimentales pour $T_0 = 40\text{ K}$, $T_{max} = 160\text{ K}$ et $w = 1.5\text{ }\mu\text{m}$ (mesure issue de [23]).

Sur d’autres matériaux, comme évoqué plus tôt, la résolution en masse des analyses effectuées en La-APT est uniquement limitée par la résolution temporelle du spectromètre de masse, comme le montre la FIG. I.5 (a). On peut alors supposer que l’évaporation est ultra-courte. Des expériences ont été menées pour estimer l’élévation de température à l’extrémité de la pointe suite à une impulsion laser femtoseconde [23]. Ces expériences reposent sur la technique du pompe-sonde. La pompe est l’impulsion laser qui provoque une élévation de température de la pointe, la sonde est une impulsion électrique dont l’amplitude V_{imp} est ajustée pour atteindre un taux d’évaporation donné. Une calibration préalable permet de relier la valeur de V_{imp} à la température de l’extrémité de la pointe. Les deux impulsions sont conduites sur la pointe l’une après l’autre avec un délai variable τ , de quelques ns jusqu’à une fraction de μs . Le résultat de l’expérience est présenté sur la FIG. I.8. Il montre que l’impulsion laser femtoseconde élève de façon non négligeable la température de la pointe, mais a priori pas suffisamment pour être responsable de l’évaporation par effet de champ [23]. À cause de l’incertitude de déclenchement de la commande de l’impulsion électrique, il n’est pas possible de mesurer ce qui se passe pendant la première ns.

En conclusion, l’évaporation thermiquement assistée permet d’expliquer une partie des expériences mais dans les cas où l’évaporation est plus courte que la nanoseconde, ce modèle présente de nombreuses lacunes, particulièrement la faible élévation de température prédite par l’expérience pompe-sonde. Un nouveau modèle était alors nécessaire et a été développé au sein de notre laboratoire.

I.2.3 Évaporation optiquement assistée

Le redressement optique

Une impulsion de lumière est décrite par une oscillation autour d’une fréquence fondamentale des champs électrique et magnétique. Dans une impulsion femtoseconde, l’intensité du champ électrique est très élevée. Au bout de la pointe, à $\lambda = 800$ nm, on atteint quelques V/nm. Néanmoins le temps d’application de ce champ, pendant une alternance positive, est très bref (une fraction de fs). Ce temps est trop court pour permettre l’évaporation d’un atome [24]. Dans le spectre de fréquence, la seule composante qui peut induire l’évaporation par effet de champ est la composante continue ($\omega = 0$). Dans le cas général, cette composante est nulle, mais des phénomènes d’optique non linéaire sont à même de générer, à partir d’une impulsion lumineuse intense, une contribution continue non négligeable.

La réponse du matériau via sa polarisation \vec{P} n’est plus linéaire avec le champ électrique incident \vec{F}_i lorsque que l’intensité lumineuse devient suffisamment importante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{F}_{laser} + \chi^{(2)} \vec{F}_{laser} \vec{F}_{laser} + \chi^{(3)} \vec{F}_{laser} \vec{F}_{laser} \vec{F}_{laser} \cdots \right] \quad (\text{I.14})$$

Où χ^i sont les tenseurs de susceptibilité d’ordre i du matériau, et ϵ_0 la perméabilité du vide. On a ainsi en plus de la polarisation linéaire (le terme en $\chi^{(1)}$) des termes de polarisation non linéaire d’ordre 2 : $\vec{P}^{(2)}$, d’ordre 3 : $\vec{P}^{(3)}$... On peut montrer [25] que le rapport entre l’ordre de grandeur de la réponse non linéaire d’ordre i et celle d’ordre $i + 1$ dépend du champ interne permettant la cohésion du matériau F_{at} :

$$\left| \frac{P^{i+1}}{P^i} \right| \approx \left| \frac{F_i}{F_{at}} \right|$$

Typiquement $F_{at} \approx 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ce qui explique que les phénomènes non linéaires sont très peu observés en général et nécessite des champs optiques très intenses.

D’un point de vue physique, cette polarisation non linéaire trouve son origine dans le puits de potentiel anharmonique dans lequel se trouvent les électrons du matériau. Comme le montre la FIG. I.9 pour une excitation faible le mouvement des électrons suit exactement celui du champ. Lorsque l’excitation est suffisamment grande alors de nouvelles fréquences apparaissent.

Les principaux phénomènes d’optique non linéaire observés sont d’ordre deux tel que la génération de seconde harmonique [27], la somme de fréquence [28] ou le redressement optique [29]. La génération de seconde harmonique et la somme de fréquence sont très couramment utilisées aujourd’hui pour convertir la longueur d’onde de laser infrarouge dans le domaine du visible ou de l’ultra violet avec un rendement pouvant dépasser les 50%. Dans ce cas la

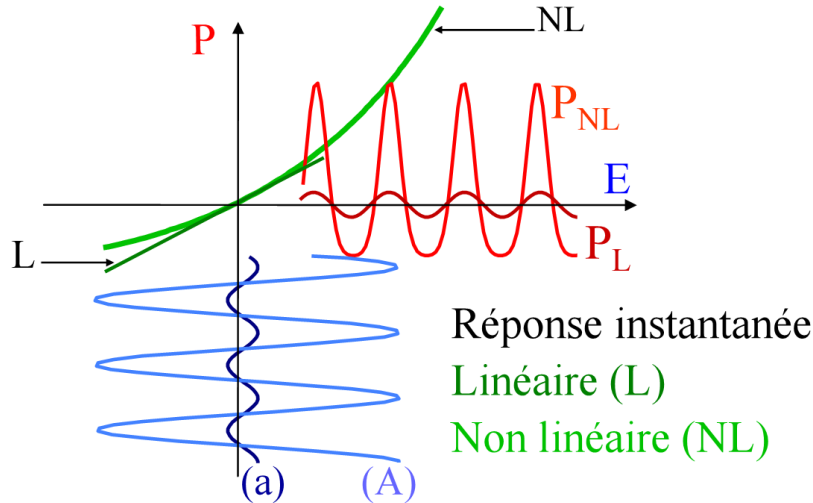


FIGURE I.9 – Dans l’hypothèse d’une réponse instantanée : pour un champ excitateur F_i de faible amplitude (a), la réponse d’un matériau est linéaire (L) : la polarisation induite P_L par la mise en mouvement des charges a le même spectre que F_i . Si l’amplitude de F_i est suffisamment grande, la réponse du matériau est distordue en une réponse non-linéaire (NL). Cette réponse conduit à une polarisation P_{NL} qui comporte des fréquences inédites. On remarque en particulier ici dans P_{NL} à un terme à fréquence nulle qui provoque une polarisation moyenne non-nulle du matériau. (figure issu de ref. [26])

polarisation non linéaire d’ordre deux est :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \vec{F}_{laser}(\omega_1) \vec{F}_{laser}(\omega_2) \quad (\text{I.15})$$

Où ω_1 et ω_2 sont les fréquences des champs optiques incidents générant la polarisation à la fréquence $\omega_1 + \omega_2$. Dans le cas de la génération de seconde harmonique $\omega_1 = \omega_2$. Le redressement optique est le phénomène réciproque de l’effet Pockels⁷. Lorsqu’un cristal non linéaire est éclairé par un faisceau lumineux, un champ de polarisation électrique statique est engendré par le redressement optique selon le processus :

$$\vec{P}^{(2)}(0) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(0 = \omega - \omega) \vec{F}_{laser}(\omega) \vec{F}_{laser}^*(\omega) \quad (\text{I.16})$$

Où ω est la fréquence du champ optique incident. Le schéma de la Fig. I.9 montre bien ce phénomène, la polarisation moyenne (soit la polarisation à $\omega = 0$) est différente de 0. Une excitation optique intense peut ainsi générer un champ électrique continu pendant la durée de l’excitation à la surface d’un matériaux.

Cependant le point commun des effets d’optique non linéaire d’ordre 2 est qu’ils ne se produisent que dans des matériaux ne comportant pas de symétries centrales dans leurs structures (pour lequel $\chi^{(2)} \neq 0$) [25]. Pour les métaux $\chi^{(2)} = 0$. Néanmoins la surface d’un matériau, telle que par exemple l’extrémité d’une pointe, est une nette rupture de symétrie du matériau.

7. dans le cas de l’effet Pockels, un champ électrique modifie la biréfringence du matériau

De plus, l'interface matériau-vide est un cas d'école de puits de potentiel anharmonique, et doit par conséquent présenter une forte susceptibilité d'ordre 2 $\chi_S^{(2)}$ de surface.

Le redressement optique en *La-APT*

Il a été récemment montré qu'un champ électrique redressé F_{OR} pouvait être généré à la surface de la pointe pendant la durée de l'impulsion laser [30, 31] tel que :

$$F_{OR}(t) = A_{OR} \cos^2(\theta) \cdot I(t) \quad (\text{I.17})$$

Où

- θ est l'angle entre l'axe de la pointe et la direction du champ optique F_i
- $I(t)$ est l'intensité de la lumière incidente en fonction du temps. Typiquement $I(t)$ décrit une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur vaut la durée de l'impulsion (≈ 130 fs dans notre cas).
- A_{OR} est une constante de proportionnalité, fonction du tenseur de susceptibilité non linéaire $\chi^2(\Omega, \omega - \omega)$ de la surface du métal et du facteur d'exaltation. On peut considérer que dans notre géométrie, une seule composante du tenseur $\chi^2(\Omega, \omega - \omega)$ a une valeur significative [31]. Cependant la mesure de cette susceptibilité non linéaire de surface d'un métal s'avère très délicate expérimentalement et les informations à ce sujet sont très limitées.

La présence sur $\cos^2(\theta)$ est directement issue du fait que uniquement la composante du champ optique parallèle à l'axe de la pointe génère un champ optique redressé significatif dû à l'effet d'exaltation de champ par la pointe.

Ce champ généré à l'extrémité de la pointe va s'ajouter directement au champ continu F_{DC} déjà présent. La relation I.2 vue page 5 qui établit la vitesse d'évaporation devient donc :

$$\phi(t) = \nu \cdot N \exp\left(\frac{-Q_n(F_{DC} + F_{OR}(t))}{k_B T_0}\right) \quad (\text{I.18})$$

On intègre cette dernière relation dans le temps moyennant l'approximation que l'intensité du laser $I(t)$ est une fonction carré de hauteur I_0 et de durée τ_{rec} . Cela engendre pendant la durée de l'impulsion un champ redressé de valeur F_{OR} , on obtient alors le taux d'évaporation $\varphi_{at/imp}^{rec}$ sous la forme :

$$\varphi_{at/imp}^{rec} = \int_0^{+\infty} N \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-Q_n(F_{DC} + F_{OR}(t))}{k_B T_0}\right) dt \quad (\text{I.19})$$

$$\varphi_{at/imp}^{rec} \approx N \cdot \nu \cdot \tau_{rec} \cdot \exp\left(\frac{-Q_n(F_{DC} + F_{OR})}{k_B T_0}\right) \quad (\text{I.20})$$

Sur une expérience donnée, pour évaporer en moyenne un nombre constant d'atome par impulsion⁸, il faut réduire la barrière d'énergie suffisamment et donc il faut dans le cadre de cette théorie que $F_{DC} + F_{OR}$ atteigne une valeur donnée très proche du champ d'évaporation F_{evap} . Cela explique directement pourquoi on observe une dépendance linéaire du potentiel seuil d'évaporation avec l'éclairement laser dans la partie I.2.1. Dans la mesure où ces expériences sont menés à $\varphi_{at/imp}^{rec}$ constant, cela implique que $F_{DC} + F_{OR} = F_{DC} + I_0 \cdot A_{OR} = F_{evap}$ soit constant. En considérant $I_0 = E_{laser}/\tau_{rec}$, on a :

$$F_{DC} = F_{evap} - \frac{A_{OR} \cdot E_{laser}}{\tau_{rec}} = F_{evap} [1 - a \times E_{laser}]$$

avec $a = A_{OR}/\tau_{rec} \cdot F_{evap}$. D'après certaines expériences mené en sonde atomique, suivant cette théorie, le champ redressé F_{OR} vaut 7 V/nm dans le cas du tungstène et 4 V/nm dans le cas de l'aluminium [32, 31], soit au moins un ordre de grandeur plus grand que le champ optique incident.

Une expérience a été menée pour mesurer la durée d'émission dans ces cas. C'est une expérience de type pompe-sonde comme présentée dans la section I.2.2 page 11, sauf que dans ce cas, la pompe et la sonde sont deux impulsions laser de mêmes caractéristiques mais légèrement décalées dans le temps d'un délai τ_{PP} par une ligne à retard (voir schéma de la FIG. I.10 (a)). La ligne à retard est constituée d'une platine de translation motorisée avec codeur intégré pouvant effectuer des déplacements précis à 0.5 μ m sur une plage de 20cm soit un retard variable précis à 3.3fs sur une plage de 1ns.

Pour chaque valeur du retard τ_{PP} la valeur du champ continu appliqué à l'extrémité de la pointe F_{DC} est ajustée pour obtenir $\varphi_{at/imp} = constante$, cela se fait par le biais d'un automate programmé en C++. Le résultat d'une des expériences effectuées sur du tungstène est présenté sur la FIG. I.10 (b). Les expériences montrent que l'évaporation se produit sur un temps très court, environ la durée de l'impulsion laser utilisée comme prédit le phénomène de redressement optique.

I.3 Discussions

L'expérience pompe-sonde optique nous a été capitale puisqu'elle prouvait que la dynamique de temps du phénomène d'évaporation était de l'ordre de la durée de l'impulsion, comme prédit par le modèle du redressement optique. Dans le but de mesurer le champ redressé dans les cas où l'évaporation est lente, nous avons reproduit l'expérience pompe-sonde optique sur un amorphe métallique, un acier inoxydable et le tungstène en polarisation transverse. Nous avons obtenu exactement le même résultat que dans les cas où l'évaporation est ultra-rapide

8. typiquement environ 0.01 *at/impulsion*

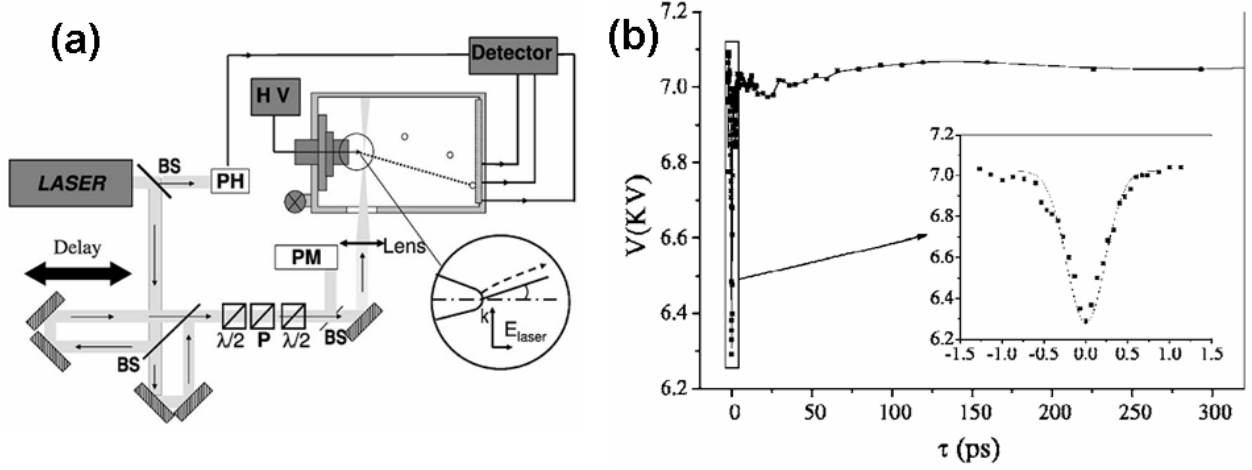


FIGURE I.10 – Expérience Pompe-Sonde Laser (issu de [32]).

(a) Montage expérimental PH : photodiode ; PM : puissance mètre ; BS : lame séparatrice ; P : polariseur ; $\lambda/2$ lame demi-onde ; HV : haute tension. delay représente le déplacement que l'on peut effectuer avec l'un des deux miroirs (coin carré) pour augmenter le chemin optique de l'une des deux impulsions et ainsi la retarder temporellement plus ou moins.

(b) Résultats d'une expérience Pompe-Sonde sur une pointe d'aluminium. La tension d'évaporation pour atteindre $\varphi_{at/imp} = \text{constant}$ en fonction du retard entre les deux impulsions laser. Dans l'encart, la ligne correspond à une régression gaussienne $V(\tau) = A + B \exp \left[\tau^2 / \left(2\tau_{impulsion}^2 \right) \right]$ avec $\tau_{impulsion} = 220 \pm 5 \text{ fs}$

(voir FIG. I.12), c'est à dire un pic d'émission pendant l'impulsion laser. Ce résultat a été difficile à expliquer à le modèle précédent, il ne peut pas prouver l'émission ultra-rapide d'ions tout en étant observé, en gardant la même amplitude, dans les cas où d'autres instruments montrent que l'évaporation est lente.

Nous avons par la suite cherché où étaient nos lacunes dans l'interprétation des résultats obtenus dans l'expérience du pompe-sonde optique.

Nous avons mesuré le taux d'évaporation en fonction du retard entre les deux impulsions à potentiel V_{DC} fixé. Pour un retard entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde τ_{PP} très supérieur à la durée des impulsions τ_{laser} (soit $\tau_{PP} \gg \tau_{laser}$), le potentiel de la pointe V_{DC} est fixé de façon à ce que $\varphi_{at/imp}^{rec}$ soit à 10^{-3} at/imp . Ainsi lorsque $\tau_{PP} < \tau_{laser}$, $\varphi_{at/imp}^{rec} \approx 1 \text{ at/imp}$ est donc mesurable.

Néanmoins, lorsque $\tau_{PP} \gg \tau_{laser}$, chaque impulsion laser contribue pour moitié à $\varphi_{at/imp}^{rec}$ mesuré. Dans ce cas, chacune des impulsions abaisse $Q_n(F_{DC} + F_{OR}[I_p/s])$ à une valeur proche de zéro, c'est à dire que $F_{DC} + F_{OR}[I_p/s] \approx F_{evap}$. Lorsque les deux impulsions sont superposés, on doit avoir un champ électrique à l'extrémité de la pointe tel que $F_{DC} + F_{OR}[I_p + I_s] > F_{evap}$. D'après nos modèles, dans ce cas la barrière d'énergie Q_n n'existe plus, la pointe devrait s'évaporer totalement et instantanément. Or la FIG. I.11 montre une augmentation de $\varphi_{at/imp}^{rec}$ notable mais suffisamment faible pour être mesurée correctement. Cela implique qu'il subsiste une barrière d'énergie suffisamment grande pour que l'évaporation ait toujours lieu atome par atome.

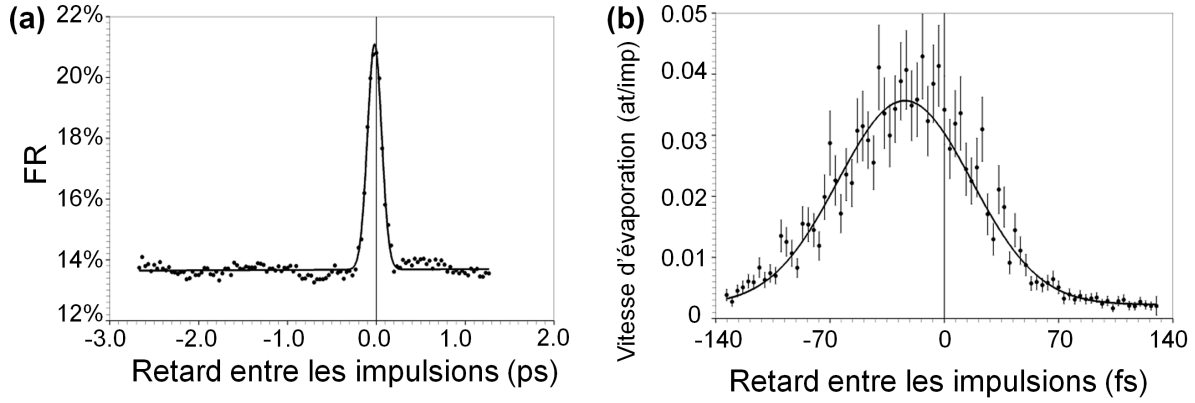


FIGURE I.11 – Résultats sur une même pointe de tungstène d’une expérience pompe-sonde, polarisation axiale, $\lambda = 789 \text{ nm}$, $\tau_{\text{laser}} = 130 \text{ fs}$. En (a) mesure pompe sonde avec $\varphi_{\text{at/imp}}$ constant, le potentiel seuil nécessaire pour évaporer la pointe à une vitesse de 0.01 at/imp est mesuré en fonction du retard. Ce potentiel a ensuite été traduit en FR grâce à une calibration préalable. En trait plein, résultat d’une régression gaussienne de largeur à mi hauteur de 180 fs et d’amplitude 7% . En (b) mesure pompe-sonde avec $F_{\text{DC}} = \text{cst}$, le taux d’évaporation est mesuré en fonction du retard. Le taux de détection pour $\tau_{\text{PP}} \gg \tau_{\text{laser}}$ a été fixé à 0.001 at/imp . En trait plein, résultat d’une régression gaussienne de largeur à mi hauteur de 90 fs et d’amplitude 0.05 at/imp

De plus, comme précisé précédemment, lorsque $\tau_{\text{PP}} \gg \tau_{\text{laser}}$, chacune des impulsions devrait contribuer pour moitié à $\varphi_{\text{at/imp}}^{\text{rec}}$. En ne faisant parvenir à la pointe que l’une ou l’autre des impulsions $\varphi_{\text{at/imp}}^{\text{rec}}$ a été mesuré à $\approx 0.004 \text{ at/imp}$ pour la pompe et la sonde. Finalement, pour $\tau_{\text{PP}} = 5 \text{ ps}$ l’impulsion pompe et l’impulsion sonde sont envoyées sur la pointe. On a mesuré que $\varphi_{\text{at/imp}}^{\text{rec}}$ atteint alors des valeurs très élevées $\approx 1.3 \text{ at/imp}$. Ce qui montre que les deux impulsions laser ne sont pas indépendantes. De plus, $\varphi_{\text{at/imp}}^{\text{rec}}$ a été mesuré pour une seule des deux impulsions d’éclairement double. Dans ce cas $\varphi_{\text{at/imp}}^{\text{rec}} \approx 1.2 \text{ at/imp}$, ce qui montre qu’une impulsion d’éclairement $2E$ est équivalente à deux impulsions d’éclairement E avec un retard de quelques ps comme prévu par un modèle d’évaporation thermiquement assistée. L’expérience a été reproduite pour d’autres valeurs de $\tau_{\text{PP}} < 50 \text{ ps}$ conduisant à des résultats analogues.

En conclusion, ces expériences nous ont convaincus que la durée de l’évaporation par effet de champ est supérieure à la durée de l’impulsion laser, même pour les matériaux qui présentent des temps d’évaporation très court ($< 500 \text{ ps}$).

Ce phénomène peut aussi expliquer les résultats obtenus en pompe-sonde optique à courts retards (FIG. I.10). L’émission ultra rapide peut être due à un phénomène d’interférence provoquant une évaporation à un taux élevé lorsque les deux impulsions sont en phase et une absence d’évaporation lorsqu’elles sont en opposition de phase. Le système utilisé pour l’expérience en FIG. I.10 n’était pas stabilisé : les vibrations sur le banc optique provoquaient des variations de phase rapides qui moyennaient le résultat de nos mesures. Lorsque nous avons déplacé le système sur un banc stabilisé, nous avons pu reproduire la mesure et observer un battement entre la phase de l’interféromètre et le pas de déplacement de la platine de

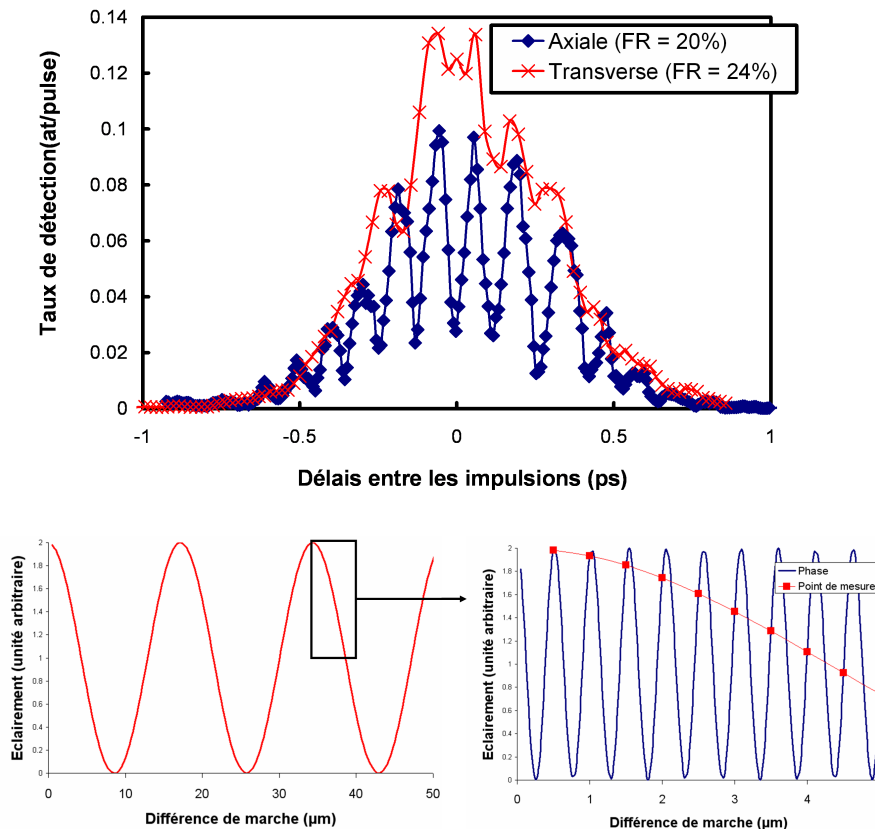


FIGURE I.12 – *en haut* Expériences Pompe-Sonde à champ constant menées sur une pointe de tungstène en polarisation transverse (en rouge) et axiale (en bleu). *en bas* schéma expliquant le battement observé

translation (voir FIG. I.12)

I.4 Conclusion

Dans le cas des matériaux qui présentent des temps d'évaporation longs (comme les aciers, les verres métalliques, etc...), l'évaporation est thermiquement assistée avec des temps de refroidissement de l'échantillon de plusieurs ns comme reporté dans la littérature [12, 7, 33]. Dans le cas de matériaux qui présentent des temps d'évaporation inférieurs à la résolution temporelle du détecteur (< 500 ps), l'hypothèse d'une évaporation assistée par un phénomène optique non linéaire (le redressement optique) n'est pas validée par les expériences de pompe-sonde optique à grand retard (pour les deux impulsions retardées d'un temps bien plus long que la durée de l'impulsion laser). Ces dernières expériences sont par contre bien compatibles avec un modèle d'évaporation thermiquement assistée.

Les expériences pompe-sonde nous ont donc permis de statuer sur la nature du phénomène déclenchant l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions laser ultra-brèves. Uniquement des phénomènes thermiques expliquent les résultats de nos mesures. Le redressement

optique, existant sans doute, est dans notre cas marginal et ne peut pas être discriminé. Cela soulève cependant d'autres questions. Comment un phénomène thermique peut-il provoquer l'évaporation pendant un temps bien inférieur à la nanoseconde ? Pendant combien de temps se produit l'évaporation par effet de champ ?

Chapitre II

Physique du refroidissement ultrarapide

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le champ optique à la surface de la pointe ainsi que le champ redressé généré ne pouvaient pas être responsables de l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions laser ultra-courte. Seule l'élévation de température, conséquence du bref éclairage de la pointe par le laser, déclenche l'évaporation par effet de champ. Le refroidissement de l'extrémité de la pointe, qui suit, arrête peu à peu l'émission ionique. Dans les cas où l'évaporation se produit dans un intervalle de temps très court ($\ll 500$ ps), le refroidissement de la pointe doit être ultra rapide.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter les bases théoriques du mécanisme de refroidissement de la pointe. Dans la seconde partie nous détaillerons trois expériences permettant d'étudier la dynamique de refroidissement. Nous en déduisons que le refroidissement ultra-rapide est explicable uniquement si on suppose que l'absorption est localisée sur une zone très petite. Finalement, dans la troisième partie nous étayerons cette dernière hypothèse par une simulation numérique du système.

II.1 Réponse thermique d'un cylindre nanométrique

Puisque l'impulsion laser est plus courte que le temps de couplage électron phonon ($\approx 1 - 10$ ps), les électrons reçoivent instantanément l'énergie apportée par le laser. En fait, seuls les électrons de la pointe sont excités par le champ laser et se relaxent par la suite sur les phonons bien longtemps après la fin de l'impulsion laser, donnant lieu à une augmentation de la température de la pointe. On peut considérer que la pointe passe de la température T_0 à $T_0 + T_{rise}$ après son illumination par le laser avec T_{rise} défini par l'équation I.10 [22].

$$T_{rise} = \delta \cdot E_{laser}$$

où δ est une constante d'unité $\text{K}/(\text{J}/\text{m}^3)$ qui dépend de l'absorption du métal considéré (indice imaginaire du matériau, voir A page 107), de la capacité thermique du matériau et du coefficient g de couplage électron-phonon. De plus, il a été montré que l'absorption pouvait fortement dépendre des dimensions de l'objet.

II.1.1 Modèle de l'impulsion thermique

L'étude de l'élévation de température d'une pointe juste après l'illumination laser a été traitée par de nombreux auteurs pour différentes applications[34, 35, 36, 37, 38]. Pour étudier le refroidissement de la pointe, nous utiliserons, dans un premier temps, une approximation unidimensionnelle : la pointe est donc assimilée à un demi-cylindre infini. Dans cette première approche qui se veut simplificatrice, nous rajouterons comme hypothèse que l'énergie de l'impulsion laser est déposée instantanément (ce que l'on peut justifier par le caractère ultracourt de l'impulsion laser comparé à la diffusion thermique) et que nous considérons un équilibre thermique entre les électrons et les phonons.

La pointe est dans le vide, et la température maximale atteinte est suffisamment faible pour considérer que, après l'illumination, elle va se refroidir uniquement par conduction thermique dans le volume métallique (on néglige les radiations thermiques). On peut noter de plus que les échantillons de sonde atomique ont des rayons de courbure inférieurs à 100 nm. La lumière est absorbée dans la profondeur de peau par l'excitation des porteurs libres (c'est à dire des électrons pour un métal). Au final, l'épaisseur d'interaction à prendre en compte est la profondeur de peau anormale ([11]) :

$$\zeta_a = \sqrt[3]{\frac{m_e c^2 \nu_e}{4\pi e^2 n_e \omega}} \quad (\text{II.1})$$

où

- m_e est la masse effective des électrons
- n_e la densité d'électron dans le métal
- ν_e la vitesse de Fermi
- ω la pulsation de la lumière incidente

Une profondeur de peau de l'ordre de 100 nm est attendue dans les métaux à basse température [11]. Il en résulte que la température ne varie pas selon la direction radiale. Le problème se réduit à un problème unidimensionnel.

La pointe est éclairée suivant un faisceau laser gaussien, on peut donc considérer que l'élévation de température suit ce même profil spatial d'écart type w tel que [23] :

$$T(t = 0, x) = T_0 + T_{rise} \cdot e^{-x/2w^2} \quad (\text{II.2})$$

L'instant $t = 0$ coïncide avec l'instant auquel la thermalisation des électrons et du réseau est achevée (quelques ps après l'impulsion). La température du système évolue ensuite simplement par diffusion thermique classique de type Fourier :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II.3})$$

Où α est le coefficient de diffusivité thermique.

Une solution analytique peut être déterminée pour α considéré comme étant une constante. Par exemple, pour le tungstène, il varie peu de 80 K à la température ambiante : $\alpha (T = 80 \text{ K}) \approx 1.68 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $\alpha (T = 300 \text{ K}) \approx 0.662 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ [33]. On obtient alors :

$$T(t, x) = T_0 + \frac{T_{rise}}{\sqrt{1 + 2\alpha t/w^2}} e^{x^2/2(w^2 + 2\alpha t)} \quad (\text{II.4})$$

Sachant que uniquement les atomes à l'extrémité de la pointe peuvent être évaporés par effet de champ, on considère l'équation II.4 en $x = 0$.

$$T(t, x = 0) = T_0 + \frac{T_{rise}}{\sqrt{1 + 2\alpha t/w^2}} = T_0 + \frac{T_{rise}}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \quad (\text{II.5})$$

avec

$$\tau_{cooling} = w^2/\alpha \quad (\text{II.6})$$

$\tau_{cooling}$ est la constante de refroidissement de la pointe telle que $T(t = \tau_{cooling}, x = 0) = T_0 + T_{rise}/\sqrt{3}$.

On détermine ainsi que la température de l'extrémité de la pointe décroît fortement dans le temps, avec une constante de temps $\tau_{cooling}$. Bien entendu, cette équation, étant obtenue dans l'approximation unidimensionnelle (pointe assimilée à un cylindre), néglige l'augmentation du refroidissement induite par l'angle de cône de la pointe quand celui-ci est plus grand que zéro.

Réponse thermique d'un cône

Nous avons utilisé un modèle numérique basé sur un algorithme explicite en volume fini pour déterminer la réponse thermique de la pointe et évaluer l'effet de l'angle de cône. L'objet modélisé est un cône long de 20 μm tronqué à son extrémité pour avoir un rayon de 50 nm. Celui-ci est chauffé selon le profil décrit par l'équation II.2 avec $\sigma = 1 \mu\text{m}$. Le temps de refroidissement a été estimé en fonction de l'angle de cône (0° à 20°). Une discrétisation de 100 nm a été utilisée le long de l'axe du cône et un pas de temps de 10 ps a été utilisé pour assurer une convergence rapide du modèle numérique. La FIG. II.1 présente les résultats de ces calculs. Comme prévu, le temps de refroidissement est plus petit pour des angles de cône plus grands.

Cependant, si on estime une taille de zone chauffée w à partir de ces calculs en utilisant l'équation II.8, en regardant l'encart de la FIG. II.1, on constate qu'une variation de 18° pour γ conduit à une variation de la taille de zone chauffée de, au maximum, un facteur 2. L'approximation unidimensionnelle est donc valable pour extrapoler le temps d'évaporation $\tau_{cooling}$. De plus, les pointes préparées en vues d'analyse en sonde atomique sont, en général, très proches de la forme cylindrique du modèle unidimensionnel (angle de cône $\gamma < 10^\circ$).

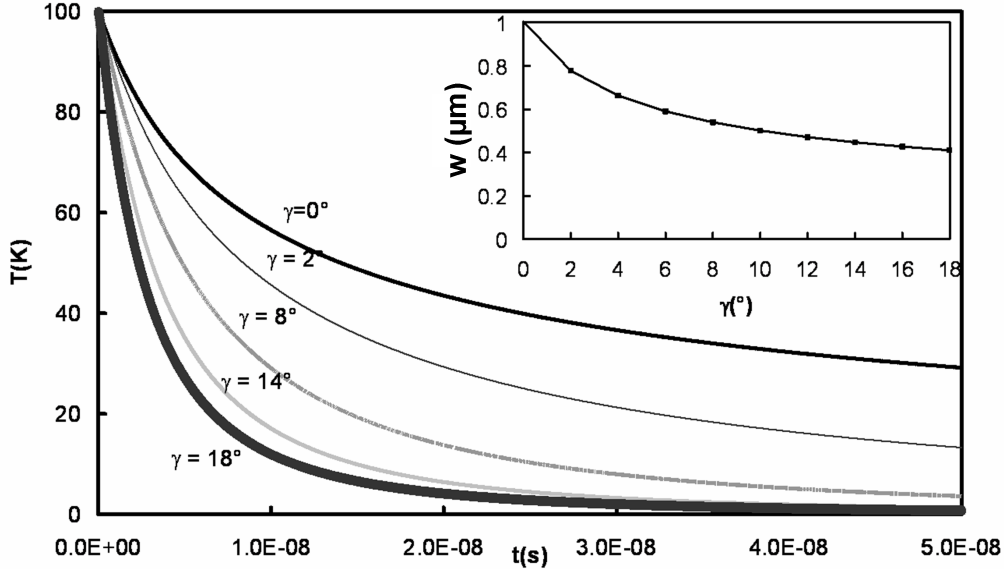


FIGURE II.1 – Modélisation de l'évolution temporelle de la température de la pointe pour différents angles de cône γ . La pointe de tungstène est définie comme un cône de $20 \mu\text{m}$ de long dont l'extrémité tronquée a un rayon de 50 nm . En encart, taille de zone chauffée w équivalente obtenue par régression utilisant l'équation II.8 sur les courbes précédentes.

Taux d'évaporation

La variation de la vitesse d'évaporation après l'impulsion laser est obtenue en injectant l'évolution temporelle de la température analytique (équation (II.5)) dans le modèle de l'évaporation par effet de champ (équation I.3 page 6) :

$$\phi(t) = N \cdot \nu \cdot \exp \left(\frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B \cdot \left(T_0 + \frac{T_{rise}}{\sqrt{1+2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \right)} \right) \quad (\text{II.7})$$

F_{DC} est le champ qui règne à la surface de la pointe dû au potentiel continu (voir équ. (I.1) page 4). Il est supposé constant dans le cadre de ce modèle. Cette expression décrit l'évolution de la vitesse d'évaporation au cours du refroidissement de la pointe dans le temps. Or, un spectre de masse correspond à une quantité d'ions récoltés en fonction du temps après l'impulsion laser, donc pour un isotope donné, l'équation précédente permet de décrire la forme des pics

dans le spectre de masse.

Le *taux d'évaporation*, le nombre moyen d'atomes évaporés par impulsion laser est obtenu en intégrant l'expression précédente dans le temps :

$$\varphi_{at/imp} = \int_0^{+\infty} N \cdot \nu \cdot \exp \left(\frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B \cdot \left(T_0 + \frac{T_{rise}}{\sqrt{1+2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \right)} \right) dt$$

Pour obtenir une expression analytique de cette intégrale, il est nécessaire de simplifier l'expression de l'évolution temporelle de la température de la pointe (equation (II.5)). En général, les conditions d'expériences sont telles que la température de base de la pointe est très basse, au maximum 80K. L'élévation de température produite par l'impulsion laser est de quelques centaines de Kelvin [11]. On a alors $T_0 \ll T_{rise}$. De plus, le taux d'évaporation par effet de champ suit une loi exponentielle. Ainsi la majorité des ions est émise lorsque la température de l'extrémité de la pointe est maximale. On peut alors considérer que seule la température dans les premiers instants du refroidissement est importante, soit $t/\tau_{cooling} \ll 1$. On approxime ainsi l'équation II.5 tel que (pour les détails de calcul voir en annexe B.1) :

$$T(t, x = 0) \approx \frac{T_{max}}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \quad (\text{II.8})$$

où $T_{max} = T_0 + T_{rise}$ la température maximale atteinte par l'extrémité de la pointe. Ainsi on aboutit à une expression du taux d'évaporation sous la forme (pour la résolution voir annexe B.2) :

$$\varphi_{at/imp} = \int_0^{+\infty} N \cdot \nu \cdot \exp \left(\frac{-Q_n(F_{DC}) \cdot \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{k_B T_{max}} \right) dt \quad (\text{II.9})$$

$$\varphi_{at/imp} \approx N \cdot \nu \cdot \tau_{evap} \cdot \exp \left(\frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B T_{max}} \right) \quad (\text{II.10})$$

Où $\tau_{evap} = \frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \times \tau_{cooling}$ est le temps d'évaporation. En considérant des conditions usuelles d'analyse ($Q_n(F_{DC}) \approx (0.1-1)$ eV, $T_{max} \approx (100-1000)$ K et sachant que $k_B \approx 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/K, on peut établir que :

$$\tau_{evap} \approx 0.1 \tau_{cooling} \approx 0.1 \frac{w^2}{\alpha} \quad (\text{II.11})$$

II.1.2 Application sur un spectre de temps de vol

Plutôt que d'étudier directement le spectre de masse dont la forme dépend du comportement dans le temps de la pointe, il est plus intéressant de le convertir en spectre de temps de vol. Ce spectre est un histogramme de la quantité d'ions récoltés en fonction du temps après l'impulsion laser. Si le processus d'émission ionique est identique d'une impulsion à l'autre, ce spectre va directement être proportionnel à l'évolution temporelle du taux d'émission de la pointe après son irradiation : $\phi(t)$.

En se basant sur l'équation I.7, la valeur $\frac{M}{n}$ de chaque classe de l'histogramme est convertie en temps de la façon suivante :

$$t = \langle L \rangle \sqrt{\frac{M/n}{2e \langle V \rangle}} - t_{vol}(X^{y+}) \quad (\text{II.12})$$

où

- $\langle L \rangle$ est la longueur de vol moyenne des ions.
- $\langle V \rangle$ est le potentiel moyen appliqué à la pointe
- $t_{vol}(X^{y+})$ le temps de vol de l'ion X^{y+} d'après l'équation I.7.

La conversion du spectre de masse permet de conserver toutes les corrections présentées en annexe C.2 et au final de considérer que sur l'ensemble de la surface du détecteur, on a une mesure identique. Cela permet ainsi d'avoir de larges échantillons de mesure sans modification significative de la forme de la pointe. De plus, les variations de la taille de l'extrémité de la pointe sont compensées par de légers changements du potentiel appliqué afin de maintenir un champ électrique constant. De cette façon les conditions de mesure varient peu au cours des expériences.

Un tel spectre est présenté en FIG. II.2 à partir des résultats obtenus sur un amorphe métallique de la FIG. I.5 (b). L'équation II.7 permet d'effectuer une bonne régression de l'évolution temporelle de la vitesse d'évaporation après l'impulsion laser. On en déduit que $\tau_{cooling} \approx (100-200)$ ns dans ce cas. Ainsi l'évaporation se produit majoritairement pendant (10-20) ns. Le matériau en question est un amorphe métallique, de très faible diffusivité thermique ($\approx 10^{-7}-10^{-6}$ m²/s). De la régression non linéaire de ces données, on déduit que la taille de la zone chauffée (w) est de l'ordre du μm . Or, dans ces expériences le faisceau est très peu focalisé (le diamètre de la surface d'éclairement vaut environ 200 μm). Comment se fait-il que l'absorption soit autant confinée ?

Sur d'autres matériaux, la résolution en masse des analyses effectuées en La-APT est uniquement limitée par la résolution temporelle du spectromètre de masse, comme le montre la FIG. I.5 (a) pour une pointe de tungstène. L'expérience pompe-sonde électrique, présenté dans la partie I.2.2, permet de mesurer la température de la pointe de tungstène au cours de son refroidissement. Les résultats obtenus suivent l'équation II.4 du modèle de l'impulsion

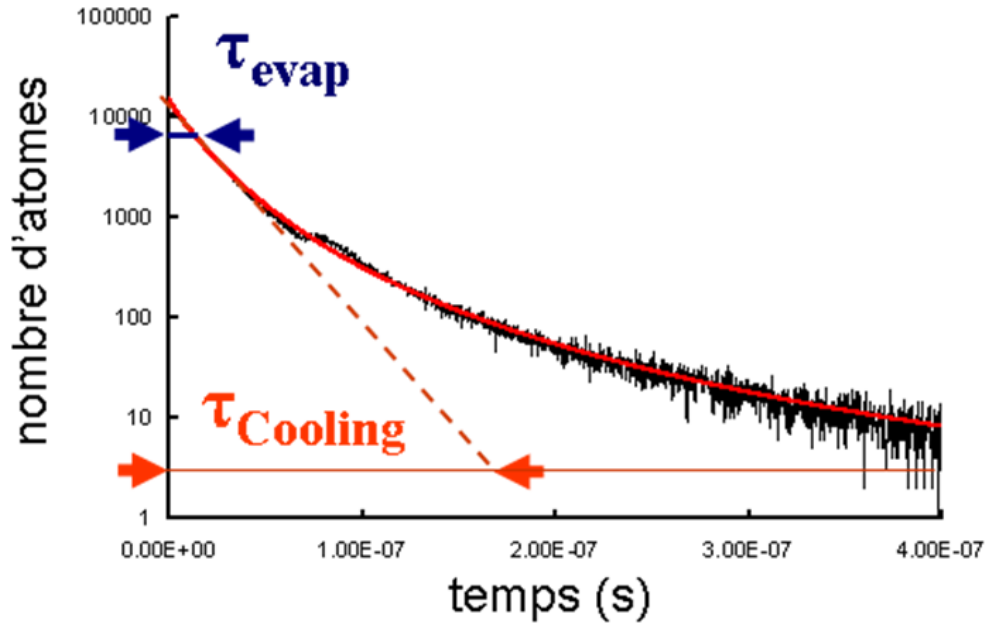


FIGURE II.2 – Conversion du spectre de masse présenté en FIG. I.5 (a) en spectre de temps d'évaporation. La courbe théorique présentée correspond à un ajustement de l'équation (II.7). On en a extrait les constantes de temps $\tau_{cooling}$ et τ_{evap} . On peut observer grâce à l'échelle log que la majorité des ions est émise pendant un temps τ_{evap} beaucoup plus court que le temps $\tau_{cooling}$ que met la pointe à refroidir.

thermique. Néanmoins, la température pic, ainsi que la dynamique de refroidissement dans les premiers instants, juste après l'illumination laser, ne sont pas accessibles, à cause de l'incertitude de déclenchement de l'impulsion électrique (≈ 1 ns). C'est dans des dynamiques de temps inférieures à 1 ns qu'il faut poursuivre les investigations.

II.2 Mesure de la réponse thermique ultra-rapide de la pointe

Dans cette partie, nous proposons trois méthodes expérimentales de mesure de la réponse thermique d'une pointe éclairée par des impulsions ultra-brèves. La première repose sur l'observation directe de la diffusion d'un atome uniquement à la surface de la pointe. Dans la seconde expérience, la mesure du taux d'évaporation de la pointe en fonction de la température au repos de la pointe, nous a donné accès à la température pic (T_{max}). Finalement, dans la troisième expérience le système pompe-sonde a été utilisé avec des retards beaucoup plus grands pour mesurer le temps de refroidissement de la pointe.

II.2.1 Observation de la diffusion d'atome à la surface de la pointe

Le déplacement d'atome à la surface de l'échantillon peut être utilisé pour déduire la température de la pointe après son illumination. Cela a été proposé par Kellogg en *PLAP* [39]. Le microscope ionique permet une observation directe de la surface de la pointe avec une résolution atomique [40]. La diffusion de surface d'atome du réseau est dépendante de la température de base appliquée à la pointe. Cette diffusion de surface peut être observée durant l'illumination laser. On peut montrer que pour la migration d'un seul atome sur une surface cristalline plate, le nombre de sauts entre des positions du réseau de la surface est donné par :

$$\mathcal{N}(s^{-1}) = \nu_0 e^{-\frac{Q_{jump}}{k_B T}} \quad (\text{II.13})$$

avec

- ν_0 la fréquence de vibration relative au phénomène de diffusion de surface
- Q_{jump} l'énergie d'activation pour la diffusion de surface.

Il en résulte que le déplacement quadratique moyen à la surface de la pointe (problème à 2 dimensions) est donné par :

$$\frac{\langle \rho^2 \rangle}{2\tau_0} = D_0 e^{-\frac{Q_{jump}}{k_B T}} \quad (\text{II.14})$$

avec

- D_0 le coefficient de diffusion à la surface de la pointe
- τ_0 le temps d'observation

Une énergie d'activation $Q_{jump} = 0.87$ eV et un coefficient de diffusion $D_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm²/s ont été utilisés dans la publication de Kellogg [39]. En sélectionnant avec attention un unique atome sur une terrasse cristallographique (110) et en mesurant le déplacement moyen de l'atome soumis à un nombre déterminé d'impulsion laser nanoseconde, la température a été estimée à environ 800 K pour $FR = 35 - 40\%$.

Sous irradiation laser femtoseconde, la diffusion atomique peut toujours être observée, indiquant que l'augmentation de température doit être considérée [41]. En effet au cours de l'observation en imagerie ionique de l'évaporation par effet de champ sous illumination laser femtoseconde ($\lambda = 515$ nm), Cerezo *et al* ont pu voir des atomes diffuser à la surface de la pointe avant d'être évaporés. Cependant, cette observation reste qualitative.

Nous avons reproduit l'expérience à $\lambda = 800$ nm avec des impulsions de 120 fs (FIG. II.3) [42]. Un éclairage laser équivalent à $FR = 45 \pm 5\%$ a été utilisé et, après avoir évaporé une terrasse atomique jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un unique atome posé sur la terrasse suivante, le potentiel de la pointe a été fixé à une valeur suffisamment basse pour éviter tout phénomène d'évaporation par effet de champ. Une séquence de 120 s à 8 images par seconde de l'atome diffusant sous irradiation laser femtoseconde a été enregistré avec une camera CCD. Quelques-unes des séquences de diffusion sont présentées en FIG. II.3 (b). Sur chacune des images

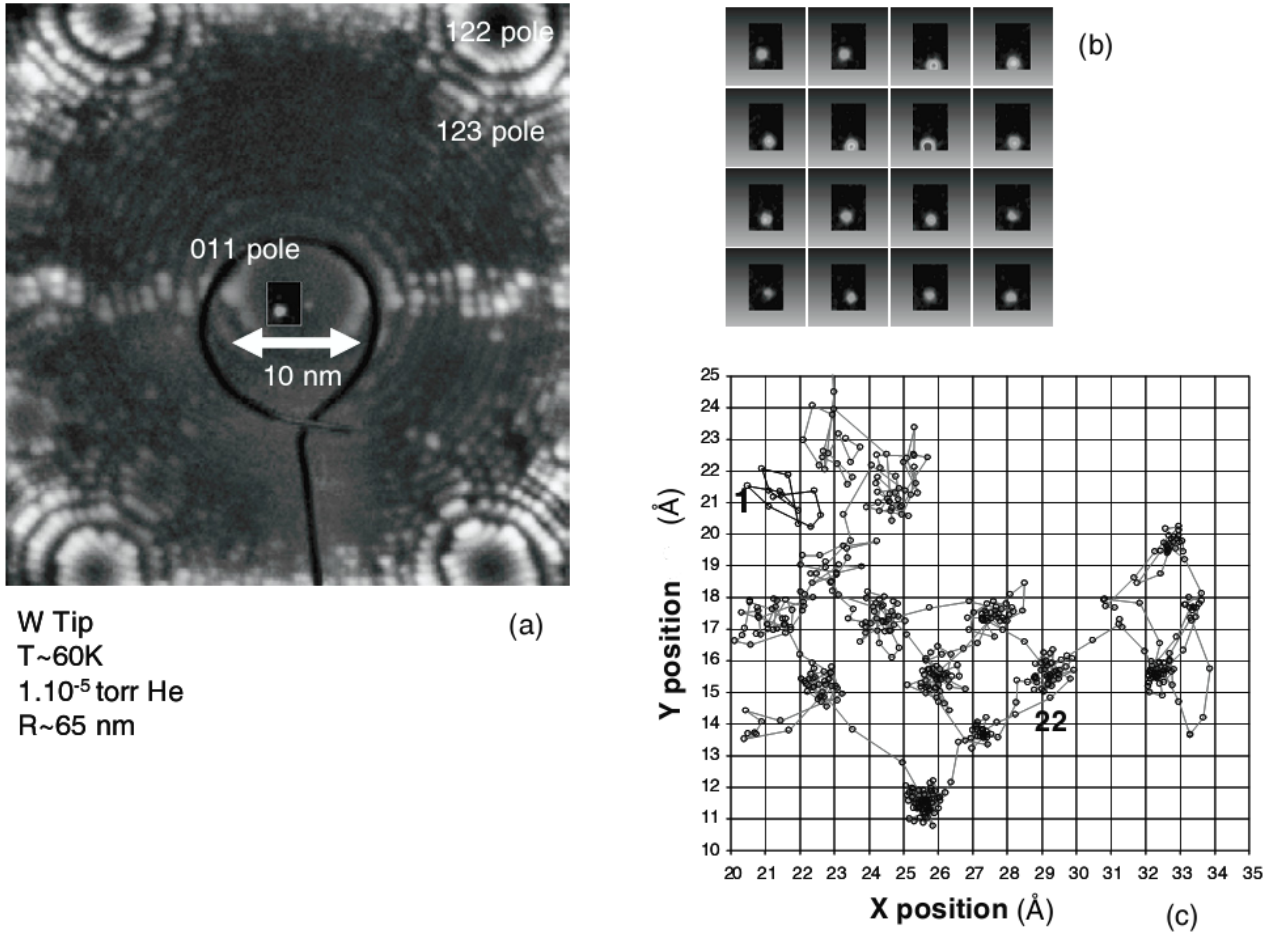


FIGURE II.3 – Observation du mouvement aléatoire d'un atome de surface en FIM sous illumination laser (a) Zoom sur le site (0 1 1) d'un échantillon de tungstène prise à 60 K, en présence de $1 \cdot 10^{-5}$ Torr d'hélium. Image prise à 40% du potentiel seuil d'évaporation avec une camera CCD très sensible. (b) Mouvement aléatoire d'un unique atome enregistré pendant 120 s sous illumination laser femtoseconde. (c) Positions de l'atome à la surface de la pointe déduites par un calcul de centre de masse. On peut noter que les positions sont bien définies et qu'elles correspondent aux sites cristallographiques du plan (0 1 1). Les positions du premier (1) et du dernier saut (22) ont été ajoutées sur la figure

enregistrées, nous avons extrait le centre de masse des pixels de l'atome diffusant pour avoir accès à la trajectoire de l'atome sur la surface (II.3 (c)).

En considérant que l'équation II.13 est valable sur un interval de temps dt , le nombre de saut par seconde peut être évalué¹ :

$$\begin{aligned} \mathcal{N} (s^{-1}) &= f\nu_0 \int_0^{+\infty} e^{-\frac{Q_{jump}}{k_B T(t)}} dt \\ \mathcal{N} (s^{-1}) &\approx f\nu_0 \left[\frac{k_B T_{max}}{Q_{jump}} \frac{w^2}{\alpha} \right] \cdot e^{-\frac{Q_{jump}}{k_B T_{max}}} \end{aligned} \quad (II.15)$$

où $T(t)$ est donné par l'équation II.8 et f la fréquence de répétition du laser. Le résultat est analogue à l'équation II.10. Le nombre de saut par seconde est proportionnel à une constante

1. la résolution est similaire à l'équation II.10

de temps : $\tau_{random\ walk} = [k_B T_{max}/Q_{jump} \times w^2/\alpha]$, le temps pendant lequel le déplacement de l'atome a lieu. Cette durée est du même ordre de grandeur que τ_{evap} défini par l'équation II.11, c'est à dire dans l'ordre de grandeur 1 ps-1 ns. De façon similaire, le déplacement quadratique moyen par seconde est donné par :

$$\langle \rho^2 \rangle \approx f D_0 \left[\frac{k_B T_{max} w^2}{Q_{jump} \alpha} \right] \cdot e^{-\frac{Q_{jump}}{k_B T_{max}}} \quad (\text{II.16})$$

À partir des résultats expérimentaux présenté en FIG. II.3, 22 sauts ont été observés en 120 s et le déplacement quadratique moyen vaut 1.0 nm². Le taux de répétition du laser est de $f = 1\text{ kHz}$. En considérant une constante de temps $\tau_{random\ walk}$ du même ordre de grandeur que τ_{evap} (1 ps – 1 ns)², cela donne $T_{max} \approx 570 - 940\text{ K}$ pour $FR = 45\%$ [42]. Cette large gamme de la température estimée par cette méthode est due à la grande incertitude du temps de $\tau_{random\ walk}$.

II.2.2 Mesure de la température pic

Considérons la température pic de la pointe en fonction de l'éclairement laser appliqué (éq.I.10) et de la température de base de la pointe T_0 :

$$T_{max} = T_0 + \delta \cdot E_{laser}$$

Insérons cette expression dans l'équation II.10, en échelle logarithmique on obtient :

$$\ln(\varphi_{at/imp}) \approx A - \frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B \times (T_0 + \delta \cdot E_{laser})} \quad (\text{II.17})$$

où

$$A = \ln(N \cdot \nu \cdot \tau_{evap}) \quad (\text{II.18})$$

Ainsi, si la température de base de la pointe est changée depuis la valeur T_0 à T_1 , le taux d'évaporation en fonction de l'éclairement laser (équation II.17) est simplement translaté selon l'axe de l'énergie par impulsion (pour δ constant). Pour un taux d'évaporation donné, une variation de la température depuis T_0 à T_1 est équivalent à un changement de l'énergie par impulsion de $(\mathcal{E}_{laser})_0$ à $(\mathcal{E}_{laser})_1$ tel que $T_0 + \delta \cdot (\mathcal{E}_{laser})_0 = T_1 + \delta \cdot (\mathcal{E}_{laser})_1$.

La FIG. II.4 montre le taux d'évaporation en fonction de l'énergie laser utilisée³ pour deux températures de base différentes ($T_0 = 20\text{ K}$ et $T_1 = 100\text{ K}$). Ces mesures ont été réalisées sur le LaWATAP en utilisant une longueur d'onde $\lambda = 1030\text{ nm}$ polarisée selon l'axe de la

2. c'est à dire supérieur au temps de couplage électron-phonon (1 ps) et inférieur à la nanoseconde d'après les spectres de masse obtenus sur du tungstène

3. la taille du faisceau laser étant constante ($\approx 80\ \mu\text{m}$ de diamètre), l'éclairement est proportionnel à l'énergie laser

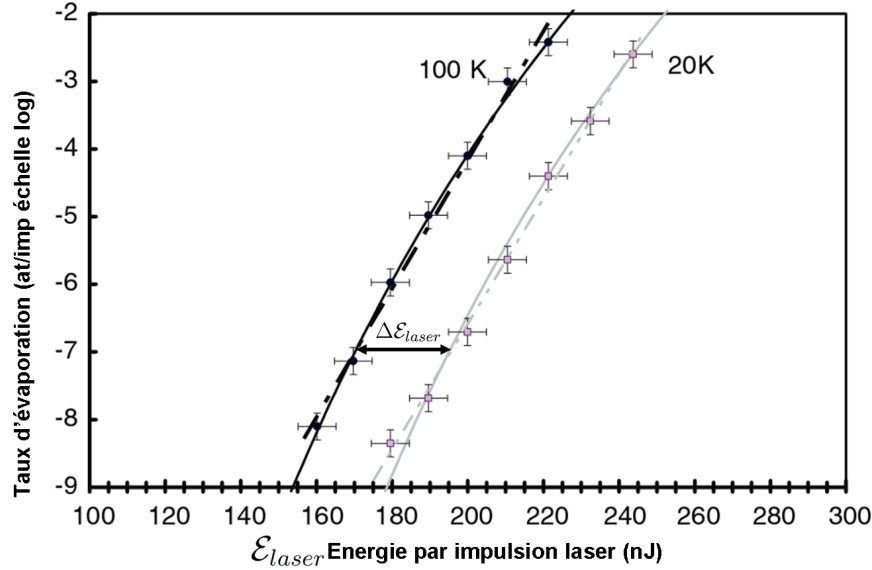


FIGURE II.4 – Mesure du taux d'évaporation d'une pointe de tungstène soumise à des impulsions laser ultra-courtes d'énergie \mathcal{E} . Les mêmes mesures ont été réalisées à 20 K (point gris) et à 100 K. Les courbes en trait plein correspondent à la régression effectuée à partir de l'équation II.17 avec les mêmes paramètres pour 20 K et 100 K.

pointe (*axiale*). L'échantillon utilisé est une pointe de tungstène dont le rayon de courbure est de ≈ 50 nm. Pour éviter de changer la géométrie de la pointe par évaporation de façon trop significative, les mesures de vitesse d'évaporation ont été effectuées en récoltant seulement 1000 atomes pour chaque valeur d'énergie laser utilisée. Lors du changement de la température de base, l'acquisition des données ainsi que l'illumination laser ont été stoppées jusqu'à ce que nous ayons estimé que l'équilibre thermique ait été atteint. À cause de la dilatation thermique de la pointe, le faisceau laser a été replacé avec beaucoup de précaution à la position optimale en maximisant la vitesse d'évaporation. Les expériences ont été menées avec une valeur de FR de environ 25% à 0.005 at \cdot impulsion $^{-1}$ ce qui correspond à une énergie par impulsion de $\mathcal{E} \approx 200$ nJ \cdot impulsion $^{-1}$ équivalent à un éclairement de $E_{laser} \approx 4$ mJ/cm 2 \cdot impulsion $^{-1}$.

Les courbes obtenues par régression utilisant l'équation II.17 sont bien uniquement décalées d'un $\Delta\mathcal{E}_{laser}$ le long de l'axe de l'énergie laser comme prévu théoriquement. De ce décalage, l'augmentation d'énergie laser nécessaire pour produire une variation de 80 K a été évaluée à $\Delta\mathcal{E} = 25.6 \pm 2$ nJ soit une variation de l'éclairement de $\Delta E_{laser} = 0.5 \pm 0.05$ mJ/cm 2 . On peut ainsi évaluer dans ce cas le coefficient δ de l'équation I.10 : $\delta = 160 \pm 20$ K/(mJcm 2). Si on considère que l'augmentation de la température est linéairement dépendante de E_{laser} , en fixant des conditions d'analyse tel que $FR \approx 25\%$, cela donne une augmentation de température de $T_{rise} = \delta E_{laser} = 640 \pm 60$ K pour un éclairement de $E_{laser} \approx 4$ mJ/cm 2 \cdot impulsion $^{-1}$ soit $\mathcal{E}_{laser} \approx 200$ nJ \cdot impulsion $^{-1}$ [42].

On peut comparer ce résultat aux résultats calculés par d'autres auteurs. Par exemple, il a été estimé dans le cas d'une pointe de tungstène éclairée par une impulsion de 5 ns, et un éclairement de ≈ 3.2 mJ/cm 2 , que l'élévation de température est de environ 300 K [11].

Pour cela, une efficacité d'absorption de 0.5 a été utilisé correspondant simplement à $1 - \mathbf{R}$ où \mathbf{R} est le coefficient de réflexion du tungstène massif. Cela correspond à un coefficient $\delta \approx 100 \text{ K}/(\text{mJcm}^2)$. C'est du même ordre de grandeur que ce que nous avons pu déterminer expérimentalement, mais dans la mesure où l'efficacité d'absorption considérée correspond à celle du matériau massif, les effets de diffraction dus aux dimensions sub-longueur d'onde de la pointe ne sont pas pris en compte.

Des régressions effectuées sur la FIG. II.4 à l'aide de l'équation II.17, les paramètres physiques du modèle peuvent être extraits. La meilleure régression a été obtenue pour $Q_n(F_{DC}) = 1.15 \pm 0.15 \text{ eV}$ et $A \approx 13.8 \pm 1$. La valeur de $Q_n(F_{DC})$ est en bon accord avec les mesures effectuées par Kellogg, à savoir environ 0.9 eV pour cette valeur de FR (25%)[43]. De la valeur de A , le temps d'évaporation τ_{evap} peut être estimé :

$$\tau_{evap} = \frac{e^A}{\nu \cdot N} \quad (\text{II.19})$$

Dans la mesure où la température maximale atteinte par la pointe est connue ($T_0 + T_{rise} \approx (640 - 720) \text{ K}$), une estimation grossière de ν est donnée par $k_B T/h \approx 10^{13} \text{ Hz}$, où $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ est la constante de Planck. Considérant le rayon de courbure de la pointe ($\approx 50 \text{ nm}$) et la géométrie de la sonde, N est estimé à environ 1000. Cela conduit à un temps d'évaporation $\tau_{evap} \approx (30 - 400) \text{ ps}$, ce qui indique une durée de refroidissement courte, environ 1 ns.

Ainsi, un modèle d'émission par effet thermique rapide est consistant avec les observations d'émission sur des temps plus courts que la résolution temporelle des spectromètres de masse à temps de vol utilisés en sonde atomique. Cependant cette mesure du temps d'évaporation n'est pas très précise parce que basée sur l'exponentiel d'une valeur obtenue par régression. C'est pourquoi une autre mesure a été conduite sur cette même pointe.

II.2.3 Mesure de la vitesse d'évaporation

Dans le but d'obtenir une mesure plus précise de τ_{evap} et de $\tau_{cooling}$, nous avons effectué une mesure d'autocorrélation. La pointe de tungstène utilisée dans l'expérience de la section II.2.2 a été transférée sur le *banc de test* où se trouve le système pompe-sonde optique (décrit en annexe C.1.5). Dans cet instrument, le faisceau laser est focalisé sur une tache de 1 mm de diamètre pour éviter tout problème d'alignement. Sa longueur d'onde de 800 nm est supposée suffisamment proche de celle utilisée en *La WATAP* (1030 nm) pour ne pas induire de changement important d'absorption. En utilisant uniquement le faisceau de pompe, l'énergie a été fixée de façon à obtenir 20% de FR ($\approx 25 \pm 1 \mu\text{J}/imp$, $\approx 3 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^2/imp$). Le même taux d'évaporation a été obtenu en utilisant deux impulsions, d'énergie moindre, retardées l'une par rapport à l'autre de $\tau_{PP} = 2 \text{ ps}$ (la pompe puis la sonde). Les énergies mesurées sont pour

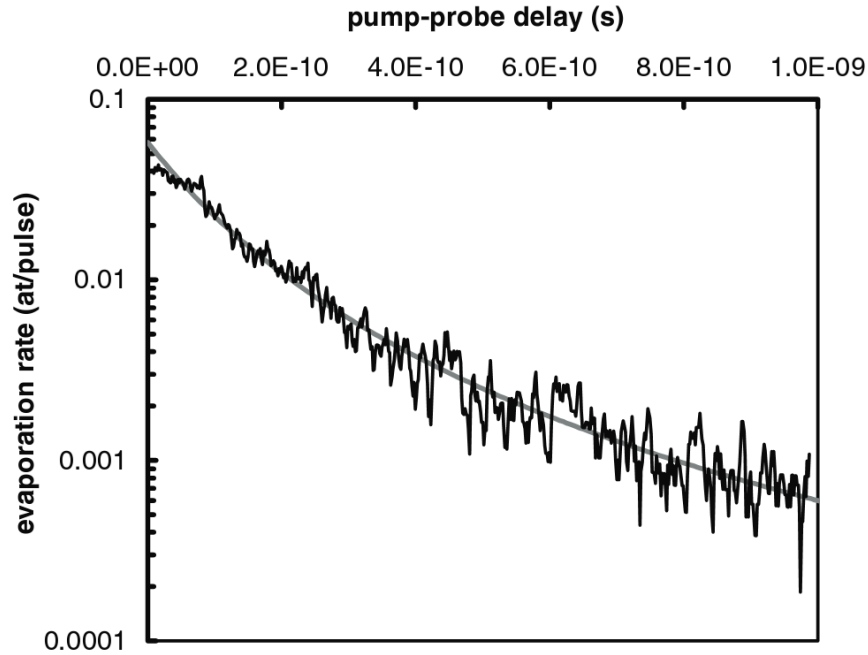


FIGURE II.5 – Mesure pompe sonde à grand retard. Variation du taux d'évaporation avec le retard entre les deux impulsions en utilisant une mesure d'autocorrélation (courbe noire). Une grande décroissance du taux d'évaporation est observée, ce qui est en accord avec le modèle de la pointe thermique (courbe grise). Le temps de refroidissement est estimé à 550 ps

la pompe de $13.5 \pm 1 \mu\text{J}/\text{imp}$ et pour la sonde de $12.5 \pm 1 \mu\text{J}/\text{imp}$. Le changement du taux d'évaporation a été vérifié pour l'impulsion sonde (sans l'impulsion pompe) pour l'ensemble des positions de la ligne à retard optique pour s'assurer qu'il n'y avait aucun désalignement.

En utilisant cette configuration, le taux d'évaporation a été mesuré en variant le retard entre les deux impulsions de $\tau_{PP} = 2 \text{ ps}$ à 1 ns à une vitesse équivalente à une vitesse de déplacement de 2 ps par seconde. Il n'est pas inutile de noter que le retard minimum a été fixé à 2 ps pour éviter que les deux impulsions laser interfèrent ($2 \text{ ps} \gg 120 \text{ fs}$ la durée de l'impulsion laser). En effet, comme précisé dans le chapitre I.2.3, si le retard entre les deux impulsions est trop faible, elles interfèrent.

La FIG. II.5 montre l'évolution de la vitesse d'évaporation $\varphi_{at/imp}$ en fonction du retard τ_{PP} entre les deux impulsions laser. Afin de prendre en compte l'éventuel changement de forme de la pointe au cours de la mesure, la mesure a été effectuée successivement dans les deux sens de parcours de la platine de translation du système pompe sonde. Une rapide décroissance est observée expérimentalement en fonction du retard entre les deux impulsions.

En modifiant quelque peu l'équation II.9 pour prendre en compte l'élévation de température due aux deux éclaircissements successifs $T_{PP}(t, \tau_{PP})$, le taux d'évaporation dans cette configuration devient :

$$\varphi_{at/imp} = N \cdot \nu \cdot \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B T_{PP}(t, \tau_{PP})}\right) dt \quad (\text{II.20})$$

Si tous les paramètres thermiques sont considérés comme constants et que l'absorption de la pointe ne change pas de façon significative après la première impulsion, la température à l'extrémité de la pointe est égale à la somme des élévations de température induites par chacune des impulsions :

$$T_{PP}(t, \tau_{PP}) = T_{pompe}(t) + T_{sonde}(t - \tau_{PP}) + T_0 \quad (\text{II.21})$$

Considérant que $T_{pompe}(t)$ et $T_{sonde}(t - \tau_{PP})$ évoluent comme $T(t)$ décrit par l'équation II.8, le calcul analytique de cette intégrale en fonction de τ_{PP} n'est pas direct. À la place, un calcul numérique a été utilisé pour déterminer les paramètres de régression présentés dans la FIG. II.5. Ainsi avec : $FR \approx 20\%$, $N \approx 400$ vu la géométrie de la sonde utilisée, le rayon de courbure de la pointe ($R \approx 50$ nm), $\nu \approx 10^{13}$ Hz, $Q_n(F_{DC}) = 0.8$ eV à 20% de FR et une température de base $T_0 = 80$ K, un très bon accord avec les données expérimentales est trouvé pour $\tau_{cooling} = 550 \pm 200$ ps et $T_{rise} = 260 \pm 60$ K, l'élévation de température induite par une seule impulsion ($FR \approx 10\%$). On peut noter qu'en utilisant cette méthode, l'erreur de mesure commise lors de la mesure du temps de refroidissement est moins sensible aux erreurs sur ν , $Q_n(F_{DC})$ et N contrairement à l'expérience de la partie II.2.2. L'incertitude donnée tient compte de toutes ces sources d'erreurs. Finalement en utilisant l'équation II.11 la durée d'évaporation est estimée à environ 30 ± 20 ps. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la partie précédente.

II.2.4 Conclusion

Avec les résultats obtenus sur ces expériences, et simplement en considérant le modèle de l'impulsion thermique, on a pu déduire une relation simple entre l'éclairement laser utilisé et l'élévation de la température de l'extrémité de la pointe. En utilisant $\delta = 160 \pm 20$ K/(mJ · cm⁻²), nous avons estimé l'élévation de la température de l'extrémité de la pointe pour 20% de FR à 520 K [42]. Un temps de refroidissement de 550 ps a été mesuré par le système d'autocorrélation laser. Cette durée est reliée à la taille de la zone chauffée à partir de l'équation II.8 :

$$w = \sqrt{\tau_{cooling} \times \alpha} \quad (\text{II.22})$$

Ainsi dans le cas de la pointe de tungstène, la taille de la zone chauffée peut être évaluée à 200 nm. Cette taille est plus petite que la taille du faisceau laser sur la pointe ($\varnothing \approx 500$ μm). En conclusion, on ne peut expliquer l'évaporation courte observée en sonde atomique qu'en supposant que la pointe est chauffée sur un volume très petit situé à son extrémité.

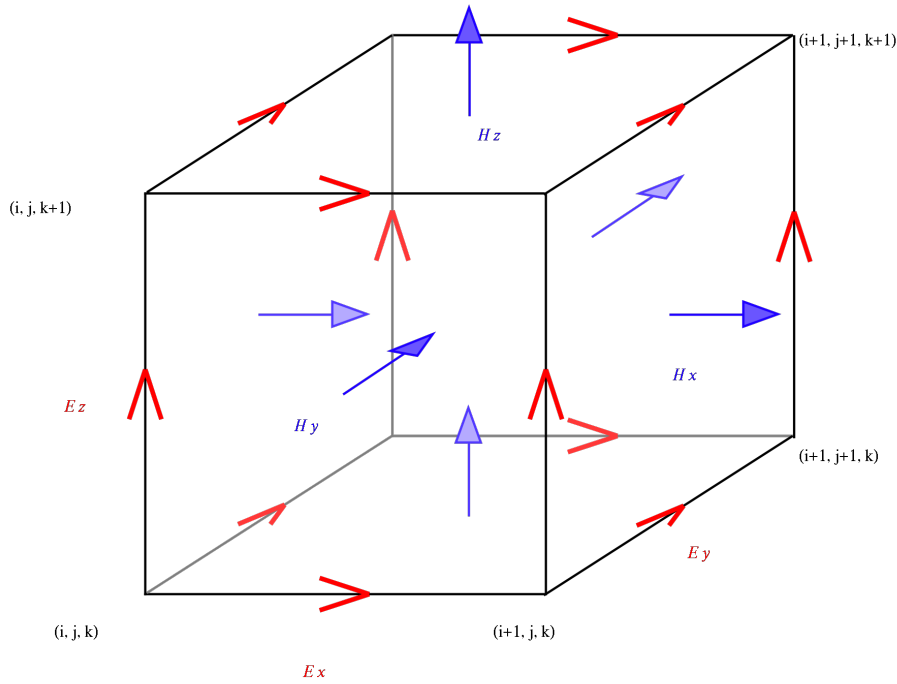


FIGURE II.6 – Représentation d’une cellule de Yee, la maille de calcul de la Méthode FDTD, dans laquelle les composantes des champs, électrique et magnétique, sont distribuées, le champ électrique sur les arrêtes du cube, le champ magnétique au centre de chacune des faces.

II.3 Résolution numérique des équations de Maxwell

Pour valider l’hypothèse de confinement de l’échauffement, n’ayant pas d’autres moyens expérimentaux, nous avons eu recours à la simulation numérique. Pour cela nous avons utilisé une méthode de différences finies sur un domaine temporel : dite *FDTD*⁴ [44, 45]. Cette méthode, mise au point par Yee dans les années 60, repose sur un découpage de l’espace en cellule de Yee (voir FIG. II.6) qui permet une discrétisation facile des champs dans l’espace ainsi que le calcul des équations de Maxwell⁵ avec une précision au second ordre à la fois en espace et en temps [45] :

$$\vec{rot}\vec{H} = \epsilon_0\tilde{\epsilon}_r(\omega)\frac{\partial\vec{F}}{\partial t} \quad (\text{II.23})$$

$$\vec{rot}\vec{F} = -\mu_0(\omega)\frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \quad (\text{II.24})$$

Ce type de modélisation est utilisé dans de nombreuses applications, sur un domaine spectral qui s’étale des micro-ondes jusqu’au delà du visible. Dans le visible, les modélisations FDTD sont en particulier appliquées pour évaluer l’exaltation en champ proche sur des micro antennes [46] ou des micro pointes [47]. Mais elles sont très rarement utilisées pour mesurer

4. de l’anglais *Finite-Difference Time-Domain method*

5. Pour plus de détails concernant les équations de Maxwell dans un métal, voir l’annexe A

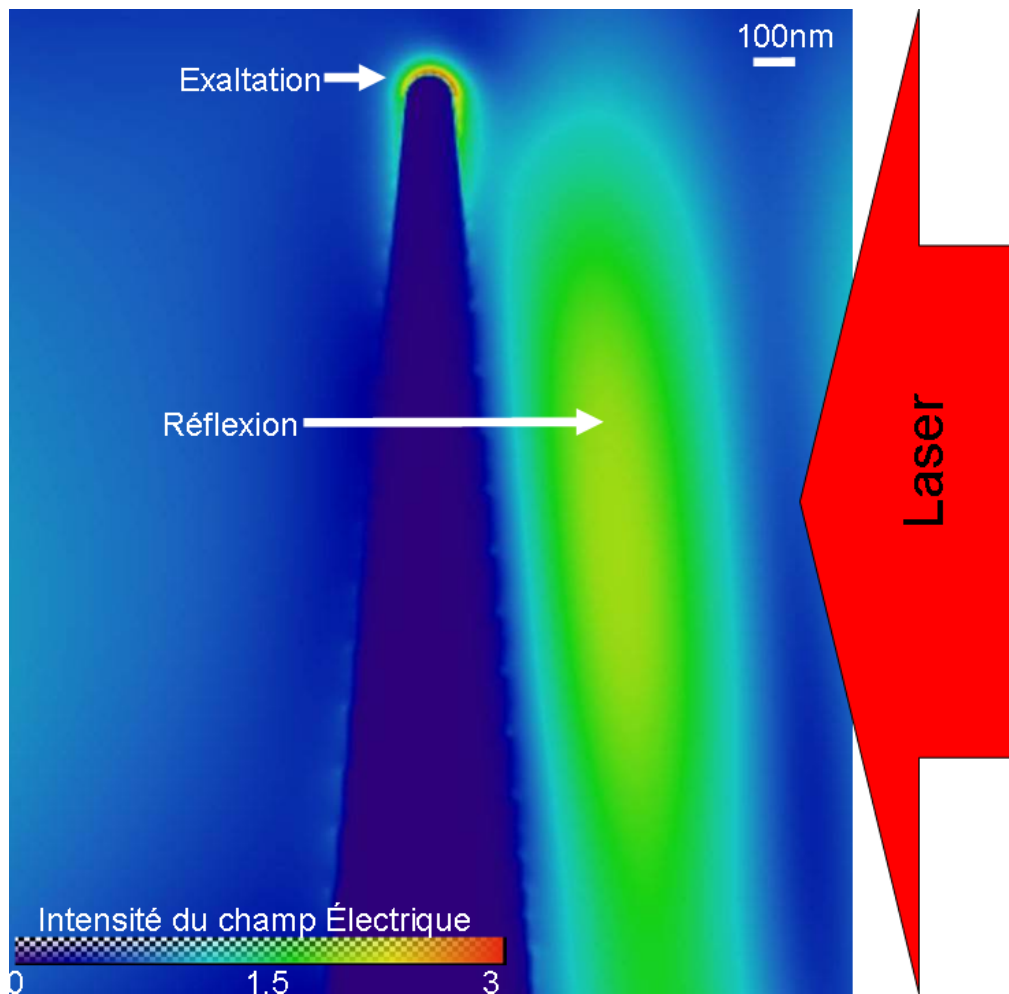


FIGURE II.7 – Intensité du champ électrique optique calculée autour de la pointe (Aluminium, $R = 55 \text{ nm}$). L'onde lumineuse incidente est polarisée axiale et de longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$

l'absorption de l'onde incidente par des pointes [48]. À notre connaissance, personne n'a effectué ces calculs pour des pointes situées dans l'espace libre. Dans ce but, nous avons utilisé un logiciel commercial, *FDTD solution* de *Lumerical*.

Dans l'espace de calcul, la pointe est modélisée comme un cône d'angle γ tronqué à son extrémité par une demi-sphère de rayon R . Dans les cellules marquées comme appartenant à la pointe, l'indice complexe du métal à la longueur d'onde considérée, $\tilde{n}(\lambda)$, est utilisé. La source des champs électromagnétiques émerge d'une des faces du rectangle de simulation et se propage en direction de la pointe. Elle consiste en une source impulsionnelle de champ à spectre large. Cela permet de calculer, en fonction du temps, les valeurs des champs (électrique et magnétique) et de remonter à leurs amplitudes à une fréquence donnée par transformée de Fourier. Avec un seul calcul, la réponse de l'objet à plusieurs longueurs d'onde est obtenue. Dans la mesure où l'on étudie le comportement d'un objet dans l'espace libre, il ne faut pas que les limites du volume de simulation provoquent des réflexions des champs incidents. Cet écueil est évité en utilisant comme limites un *matériau* absorbant⁶ [49].

6. dit *PML* pour *Perfectly Matched Layer*

Nous avons ainsi obtenu des cartes 3d des amplitudes des champs, électriques et magnétiques, et du vecteur de Poynting. Une coupe de la carte de champ électrique centrée sur la pointe est présentée en FIG. II.7 pour $\lambda = 800$ nm en polarisation axiale. On peut observer ainsi à la fois l'onde stationnaire de réflexion sur l'ensemble de la face de la pointe exposée à l'incidence du laser et l'exaltation du champ à l'extrémité de la pointe. Cette exaltation est inférieure à 3, ce qui est relativement faible par rapport à d'autres résultats [50], mais tout à fait explicable en raison des dimensions de la pointe assez grande en regard de la longueur d'onde. De plus à 800 nm, on est loin de la résonance de plasmon.

Pour calculer l'absorption de la pointe dans le cadre de cette modélisation, deux solutions étaient possibles. Soit étudier le flux du vecteur de Poynting au travers d'une surface fermée autour de la pointe (voir l'équation III.3 voir 48) pour calculer l'absorption du cylindre infini, soit calculer dans chacune des cellules de simulation la divergence du vecteur de Poynting. Dans le premier cas, le résultat est directement intégré sur le volume de l'objet puis il est normé par rapport à la puissance incidente de la section géométrique de l'objet, on obtient $Q_{a||/\perp}$. Dans le second cas, on obtient une carte discrète de l'absorption de l'objet (que l'on nomme $\mathcal{A}_{i,j,k}$) en fonction des coordonnées discrètes d'espace i, j, k :

$$\mathcal{A}_{i,j,k} = -\frac{1}{2} \Re \left(\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{S}_{i,j,k} \rangle \right) \quad (\text{II.25})$$

\Re correspond à la partie réelle. Il est possible d'intégrer sur le volume de la pointe la carte de divergence du vecteur de Poynting pour obtenir le même résultat (voir équation III.2).

Nous avons donc réalisé le calcul de la carte d'absorption d'une pointe de tungstène similaire aux expériences de la partie II.2 ($R = 50$ nm $\gamma = 5^\circ$, éclairée par une radiation lumineuse de longueur d'onde $\lambda = 800$ nm en polarisation axiale), le résultat est présenté en FIG.II.8. Comme le suggère la FIG. II.8 (c), il y a une absorption largement supérieure à l'extrémité de la pointe sur une taille de quelques centaines de nanomètres. De plus, l'efficacité d'absorption de l'extrémité de la pointe est beaucoup plus grande que l'efficacité d'absorption du matériau en incidence normale sur un plan. La simulation FDTD semble valider l'hypothèse d'une absorption confinée pour la géométrie d'une pointe.

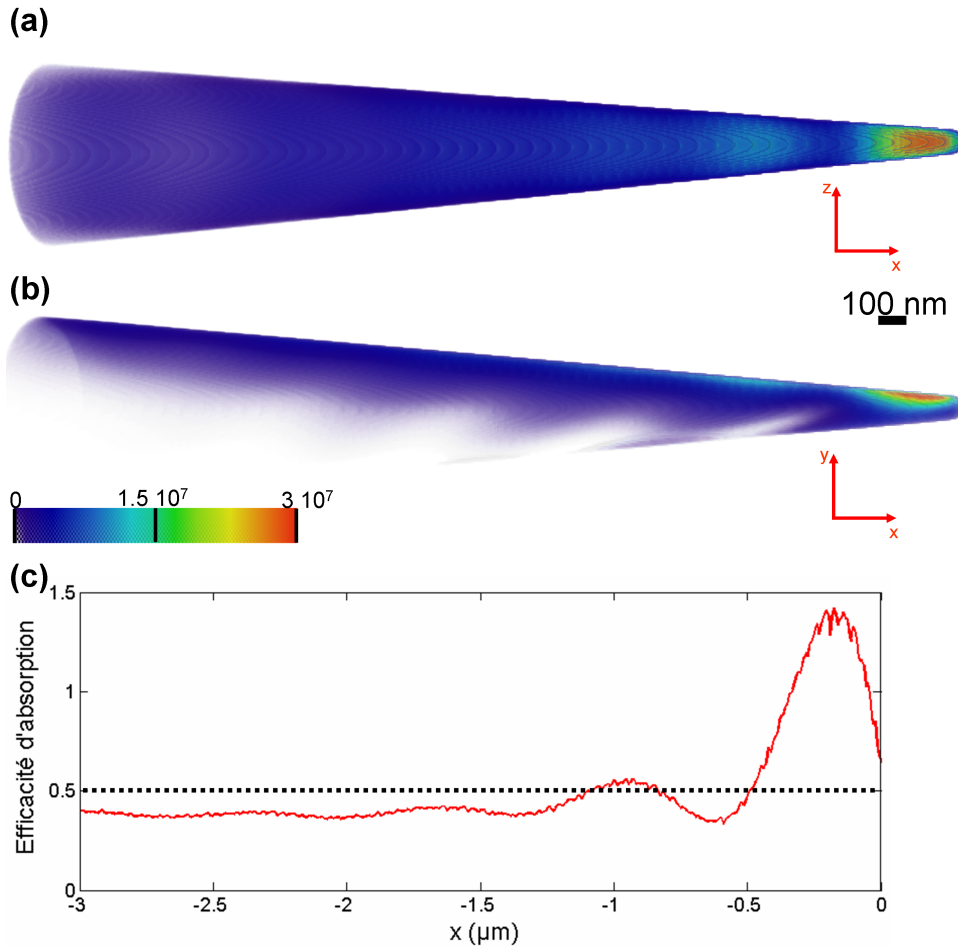


FIGURE II.8 – Carte d'absorption $\mathcal{A}_{i,j,k}$ d'une pointe de tungstène ($R = 50 \text{ nm}$ $\gamma = 5^\circ$) éclairée par une radiation lumineuse de longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$ en polarisation axiale. Les images présentées en (a) et en (b) correspondent à des vues de la même carte sous différentes orientations, l'incidence de l'onde lumineuse étant selon l'axe des y décroissant. La barre de couleur est en W/m^3 et correspond à la proportion d'énergie absorbée pour une intensité incidente de W/m^3 . En (c), le profil d'efficacité d'absorption de la pointe est représenté (trait plein rouge). L'efficacité d'absorption du tungstène (incidence sur normale sur un plan) est représentée en pointillé noir.

II.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que le modèle de l'impulsion thermique est en mesure d'expliquer les phénomènes d'évaporation par effet de champ assisté par impulsion brève autant dans les cas où l'évaporation est lente que dans les cas où l'évaporation est ultra-rapide. Différentes expériences nous ont permis de mesurer, pour une pointe de tungstène, la température pic, le temps de refroidissement et la taille de la zone chauffée. La résolution numérique des équations de Maxwell sur la géométrie réelle de notre système expérimental nous a permis de montrer que l'absorption est localisée sur quelques centaines de nanomètres à l'extrémité de la pointe.

Ces résultats engendrent de nouvelles questions : quelle est l'origine physique de cette forte localisation de l'absorption ? Comment les paramètres laser (polarisation, longueur d'onde...) influencent ce phénomène ? Est-il possible d'établir des conditions expérimentales optimales pour les analyses en *La-APT* en fonction du matériau étudié ?

Chapitre III

Absorption optique d'une pointe nanométrique

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le paramètre de contrôle du temps d'émission des ions est la taille de la zone chauffée, dépendant de la façon dont est absorbée l'éclairement laser incident. Il paraît donc indispensable d'étudier les phénomènes d'absorption sur des pointes et leurs dépendances en fonction des paramètres du laser (polarisation, longueur d'onde). Cette étude expérimentale est couplée avec des simulations numériques et le développement de modèles analytiques en géométries simples (cylindre infini, sphère, plan semi-infini).

Dans une première partie nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution de l'efficacité d'absorption en fonction des paramètres du laser et à son origine physique. Dans une seconde partie, l'influence des paramètres du laser sur la taille de la zone chauffée sera étudiée.

III.1 Mesure de l'efficacité d'absorption en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation

L'absorption des matériaux change avec la longueur d'onde en suivant les propriétés de la partie imaginaire de l'indice optique du matériau $\Im(\tilde{n}) = \kappa n$ [51], et l'intensité du champ pénétrant dans le matériau métallique décroît selon l'équation A.11 (voir annexe A). La variation de l'absorption en fonction de la polarisation de l'onde lumineuse a été étudiée pour une surface plane, un cylindre infini ou bien pour des objets nanométriques [34, 51, 52]. Dans le cas de pointes, les travaux de Lee *et al* [53, 35] montrent un changement continu de l'absorption lorsque la polarisation varie de *axial* à *transverse*. Le même effet a été observé en sonde

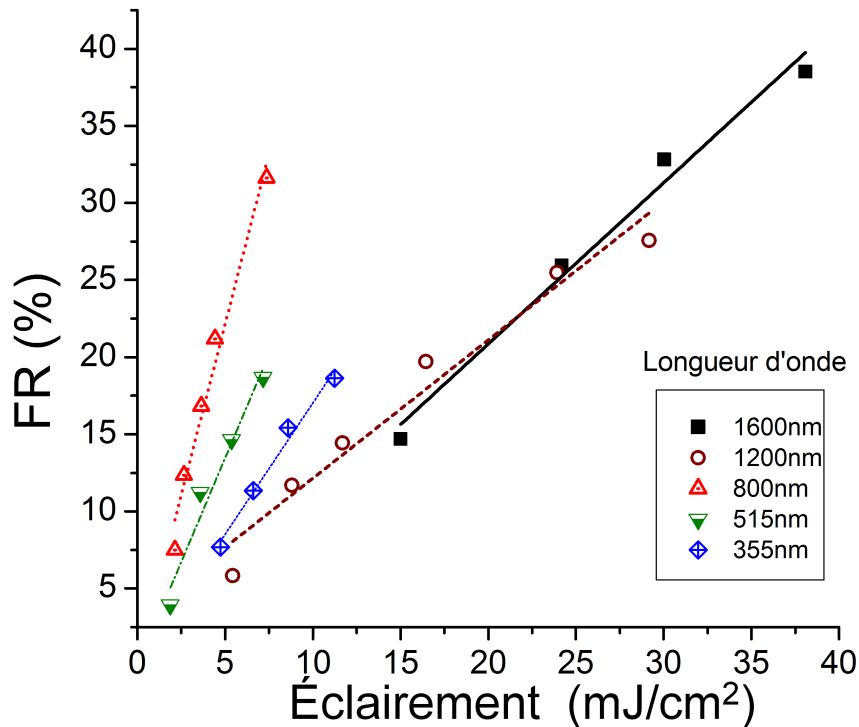


FIGURE III.1 – *FR en fonction de la densité d'énergie laser sur la pointe pour différentes longueurs d'onde*

atomique assistée par impulsions lasers ultra-courtes [24]. On peut néanmoins s'interroger sur l'effet de ces deux paramètres (polarisation et longueur d'onde) couplés sur l'absorption des pointes nanométriques.

III.1.1 Efficacité d'absorption en fonction de la longueur d'onde

Nous avons étudié l'efficacité d'absorption en mesurant l'efficacité d'absorption LE (voir partie I.2.1 page 9) en fonction de la polarisation du laser à différentes longueurs d'onde sur une pointe d'aluminium [54]. Celle-ci après sa fabrication par électro-polissage chimique a été caractérisée en microscopie électronique à transmission. Afin d'explorer toutes les valeurs de R/λ , la longueur d'onde du laser a été changée. Les mesures ont été effectuées sur le *banc de test* (avoir annexe C.1.3) dont le système optique comprend un *OPA* qui permet de varier continument la longueur d'onde depuis 280 nm à 2600 nm comme décrit en annexe C.1.4.

Pour chacune des longueurs d'onde utilisées, la densité d'énergie amenée sur la pointe a été mesurée. Pour cela il est nécessaire de connaître la taille du spot de focalisation sur la pointe pour chacune des longueurs d'onde. Cela a été réalisé en reproduisant sur table le trajet que le faisceau effectue pour être focalisé sur la pointe. À la position estimée de la pointe, on a effectué la mesure de la taille du faisceau. Ceci a été réalisé en coupant à position, petit à petit le faisceau avec une lame de rasoir montée sur une platine de translation précise et en mesurant pour chacune des positions x de la lame de rasoir, l'énergie E transmise. En ajustant

la fonction $E = f(x)$ par une fonction erreur on remonte à la taille du faisceau au niveau de la pointe.

Ensuite, la mesure de FR (la réduction du champ d'évaporation à taux d'évaporation constant, voir partie I.2.1) en fonction de l'éclairement a été effectuée pour chacune des longueurs d'onde. Les différentes mesures obtenues en polarisation *axiale* ont été reportées dans la FIG. III.1. On observe une dépendance linéaire de FR avec l'éclairement laser pour toutes les longueurs d'onde. Les pentes obtenues par les régressions linéaires calculées pour chacun des jeux de données permettent de remonter à $LE(\lambda)$. Les valeurs des pentes ont été reportées dans la FIG. III.2. On constate que cette efficacité varie fortement avec la longueur d'onde. Ainsi, à 800 nm l'efficacité d'absorption est la plus haute. Cette longueur d'onde correspond en effet à un pic d'absorption de l'aluminium. Nous avons voulu vérifier si $LE(\lambda)$ suivait l'absorption de aluminium $A(\lambda)$ tel que :

$$A(\lambda) = 1 - \mathbf{R}(\lambda) - e^{-2\chi R} \quad (\text{III.1})$$

où $\mathbf{R}(\lambda)$ est la réflexion pour une surface plane en incidence normale et $\chi = 4\pi\Im(\tilde{n})/\lambda$ le coefficient d'absorption avec $\Im(\tilde{n})$ la partie imaginaire de l'indice optique décrit en annexe A. Néanmoins, comme on peut l'observer en trait plein dans la FIG. III.2, cette loi suit très mal les points expérimentaux, elle prévoit juste l'augmentation de l'absorption autour de $\lambda = 800$ nm due à l'absorption interbande.

III.1.2 Efficacité d'absorption en fonction de la polarisation

L'étude a été complétée sur la même pointe d'aluminium en mesurant l'effet de l'angle de polarisation θ . Pour chaque longueur d'onde, FR est fixé à 17.5% en polarisation axiale en ajustant correctement l'éclairement. Ensuite, maintenant l'éclairement constant, l'angle de polarisation est changé. À chaque valeur de l'angle de polarisation, FR est mesuré en recherchant le potentiel nécessaire pour évaporer la pointe à un taux constant. Les mesures ont été reportées sur la FIG. III.3. Pour $\lambda = 1600$ nm, FR est le plus haut pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 180^\circ$ ce qui correspond à la polarisation axiale comme excompté de l'effet de pointe [50]. Cependant pour $\theta = 90^\circ$ et $\theta = 270^\circ$, soit en polarisation transverse, FR vaut environ 2%. Cela signifie qu'il n'y a qu'une faible contribution laser qui conduit à l'évaporation par effet de champ. Pour une longueur d'onde variant de $\lambda = 1200$ nm à $\lambda = 355$ nm, la contribution laser en polarisation transverse augmente jusqu'à ce que FR devienne indépendant de la polarisation pour $\lambda_0 = 355$ nm. Ainsi la polarisation transverse est aussi efficace que la polarisation axiale à λ_0 . Ce phénomène a lieu pour $R/\lambda_0 \approx 0.15$. Pour $\lambda = 300$ nm, l'effet en polarisation est l'inverse de celui précédemment observé, la polarisation transverse est plus efficace que la polarisation axiale.

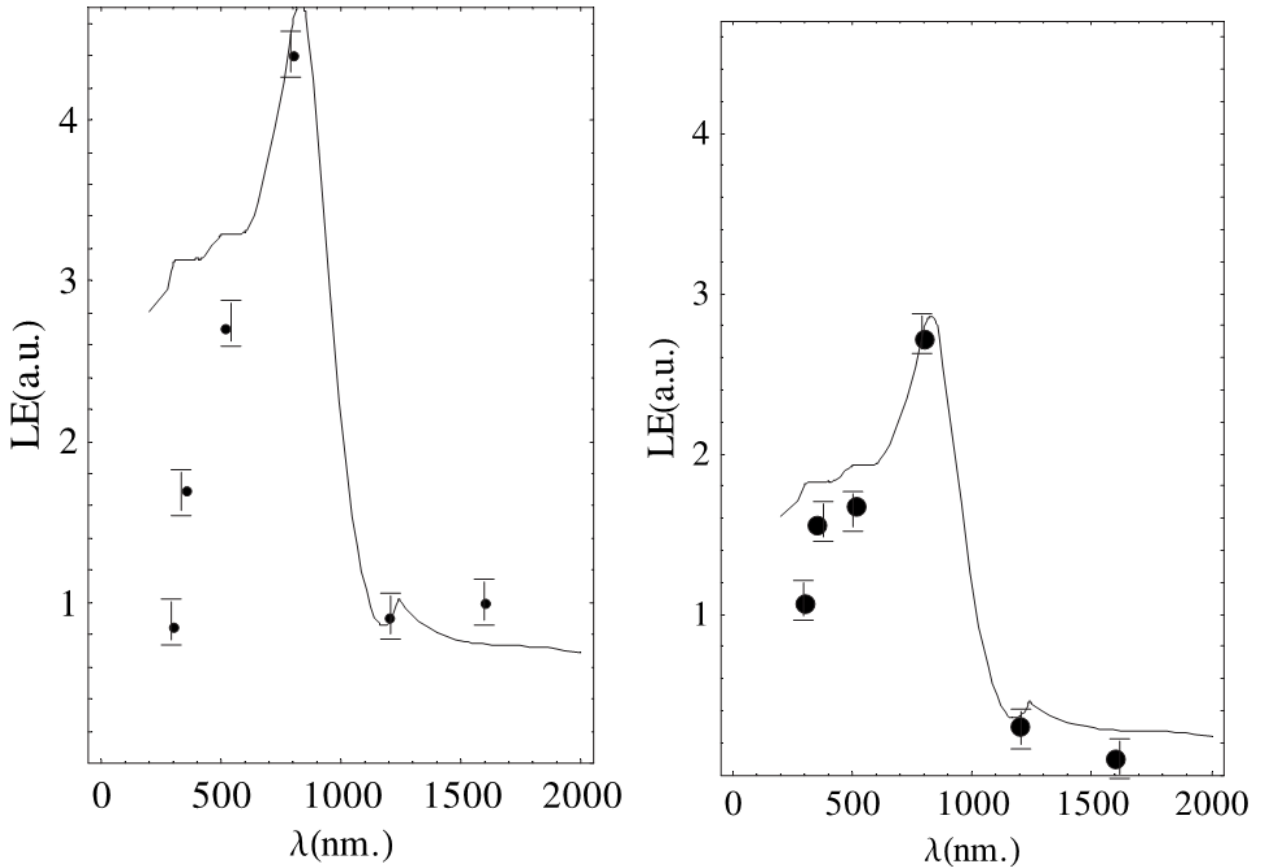


FIGURE III.2 – Efficacité laser en fonction de la longueur d’onde (points) en polarisation axiale (gauche) et transverse (droite). Comparaison avec le coefficient d’absorption (ligne pleine)

Nous avons reproduit l’expérience pour une pointe d’aluminium ayant un rayon de courbure plus important ($R = 70$ nm) et le même phénomène d’indépendance de la polarisation sur l’efficacité a été observé pour $\lambda \approx 500$ nm soit toujours un rapport $R/\lambda \approx 1/2\pi \approx 0.15$. De même, dans ce cas, pour $\lambda < 500$ nm la polarisation axiale était moins efficace que la polarisation transverse.

Comme on a pu le voir dans la FIG. III.1, FR est proportionnel à l’éclairement du laser sur la pointe. Ainsi en polarisation transverse, connaissant à la fois l’éclairement (le même que en polarisation axiale) et la valeur de FR , on obtient LE en polarisation transverse ($LE = FR/E_{laser}$). Ces valeurs sont reportées dans la FIG. III.2. Tout comme en polarisation axiale on observe un pic d’efficacité à 800nm correspondant au pic d’absorption de l’aluminium. Cependant de même qu’en polarisation axiale, la loi d’absorption définie par l’équation III.1 suit très mal les données expérimentales, sans doute parce que les effets de diffraction induits par la pointe doivent être pris en compte. De plus cette loi d’absorption ne prévoit pas du tout un quelconque effet de la polarisation de l’onde incidente. En effet un ajustement différent de la courbe d’absorption a été nécessaire pour chacune des polarisations sur la FIG. III.2.

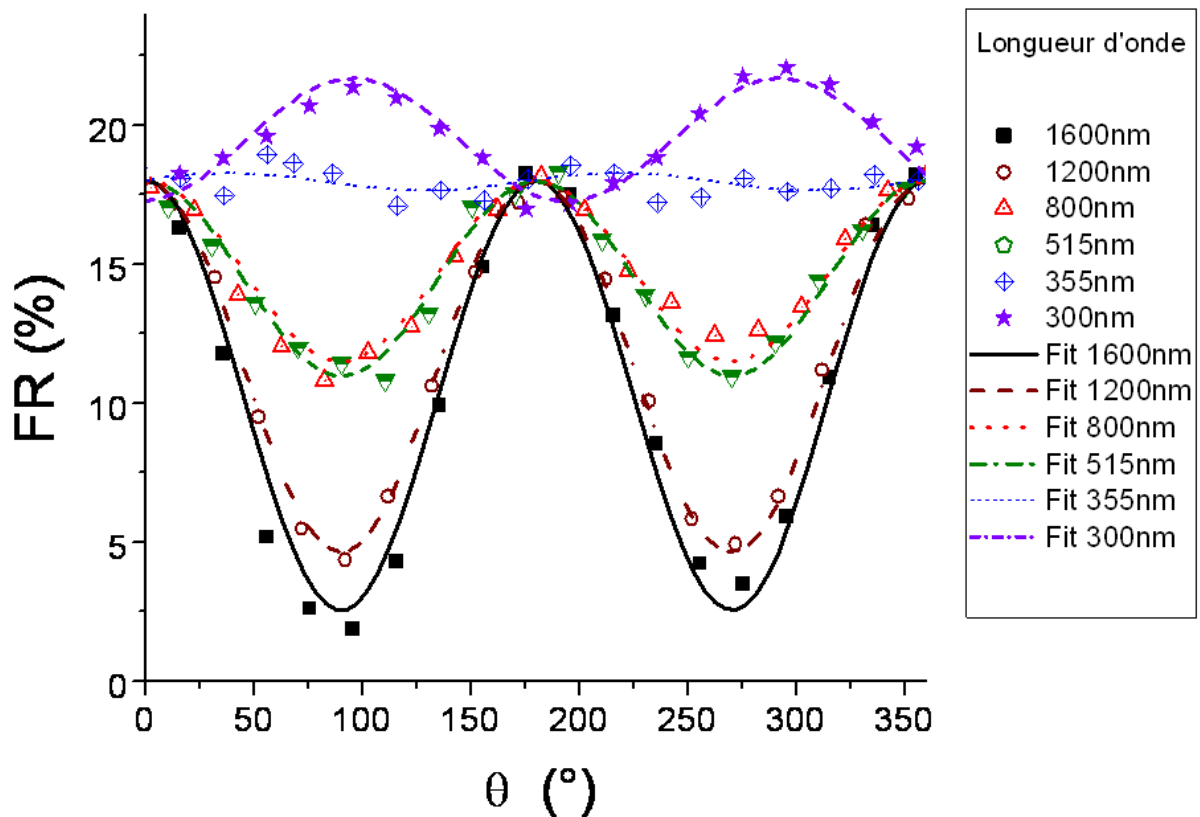


FIGURE III.3 – Efficacité du laser en fonction de la polarisation à différentes longueurs d'onde

III.2 Modélisation de l'efficacité d'absorption

Dans cette partie nous présentons des modèles d'absorption de l'énergie incidente basés sur la résolution des équations de Maxwell. Les deux premiers modèles sont analytiques mais limités à des géométries simples (cylindre infini, sphère), le dernier est basé sur la résolution numérique FDTD présentée dans le chapitre précédent. Les résultats donnés par chacun de ces modèles seront comparés aux résultats expérimentaux obtenus en section III.1.

III.2.1 Modèle du cylindre infini

Calcul de l'efficacité d'absorption sur un cylindre infini

Dans les années 80, pour expliquer les résultats d'émission d'électrons par une pointe éclairée par un laser continu [53, 35], Robins *et al* ont pris le parti de résoudre les équations de Maxwell en géométrie cylindrique [34]. On peut noter que récemment ce modèle a été redéveloppé indépendamment pour calculer des résonances d'absorption dans des nanofils de

silicium [55]. La pointe, terminée par une hémisphère de rayon R , est considérée comme étant un cylindre infini de diamètre R . Dans cette géométrie, il est possible de résoudre les équations de Maxwell en développant en série de Bessel l’onde incidente. Les solutions analytiques des champs diffusés par le cylindre et des champs régnant à l’intérieur du cylindre sont obtenues sous formes de séries. À partir de ces solutions, le vecteur de Poynting \vec{S} , correspondant à l’énergie transportée par l’onde lumineuse, peut être calculé.

Sachant que la puissance absorbée par un volume infinitésimal dV est l’opposé de la divergence du vecteur de Poynting, la puissance totale absorbée P_a^V par un objet V est :

$$P_a^V = - \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{S} dV \quad (\text{III.2})$$

D’après le théorème de Green-Ostrogradski c’est équivalent à évaluer le flux net d’énergie pénétrant le volume, c’est à dire le cylindre dans le cas de la géométrie qui nous intéresse. On accomplit cela au moyen de l’intégrale de surface du vecteur de Poynting moyenné dans le temps $\langle \vec{S} \rangle$, sur la surface du cylindre :

$$\langle P_a \rangle = -R \oint_{\phi=0}^{2\pi} \langle S_\rho(\rho = R, \phi) \rangle d\phi \quad (\text{III.3})$$

où

- $\langle S_\rho(\rho = R, \phi) \rangle$ est la composante radiale du vecteur de Poynting moyennée dans le temps juste sur la surface du cylindre
- ρ et ϕ sont les coordonnées sur repère cylindrique

Pour définir l’efficacité d’absorption, il est pratique d’introduire la quantité $\langle P_i \rangle$ qui représente la puissance lumineuse incidente sur une surface correspondant à la section efficace géométrique du cylindre. Pour une unité de longueur du cylindre, on exprime $\langle P_i \rangle = 2R \langle \vec{S}_i \rangle$, où $\langle \vec{S}_i \rangle$ est la densité de puissance incidente. Ainsi l’efficacité d’absorption Q_a est définie par :

$$Q_a = \frac{\langle P_a \rangle}{\langle P_i \rangle} \quad (\text{III.4})$$

On obtient l’efficacité d’absorption en polarisation axiale $Q_{a||}$:

$$Q_{a||}^{cyl} = \Re \left\{ i\pi\tilde{n}^* \sum_{m=-\infty}^{+\infty} |\mathcal{B}_{m||}|^2 \mathcal{J}_m \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right) \mathcal{J}_m' \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right) \right\} \quad (\text{III.5})$$

avec

$$\mathcal{B}_{m||} \left(\frac{R}{\lambda} \right) = \frac{(-i)^{m+1}}{\pi^2 \frac{R}{\lambda}} \times \left[\frac{1}{\mathcal{H}_m^{(2)'} \left(2\pi \frac{R}{\lambda} \right) \mathcal{J}_m \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right) - \tilde{n} \mathcal{H}_m^{(2)} \left(2\pi \frac{R}{\lambda} \right) \mathcal{J}_m' \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right)} \right]$$

et en polarisation transverse $Q_{a\perp}$:

$$Q_{a\perp}^{cyl} = \Re \left\{ \frac{i\pi\tilde{n}^*}{|\tilde{n}^2|} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} |\mathcal{B}_{m\perp}|^2 \mathcal{J}_m^* \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right) \mathcal{J}_m' \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right) \right\} \quad (\text{III.6})$$

avec

$$\mathcal{B}_{m\perp} \left(\frac{R}{\lambda} \right) = \frac{(-i)^{m+1}}{\pi^2 \frac{R}{\lambda}} \times \left[\frac{1}{\tilde{n} \mathcal{H}_m^{(2)'} \left(2\pi \frac{R}{\lambda} \right) \mathcal{J}_m \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right) - \mathcal{H}_m^{(2)} \left(2\pi \frac{R}{\lambda} \right) \mathcal{J}_m' \left(2\pi\tilde{n} \frac{R}{\lambda} \right)} \right]$$

où

- \mathcal{J}_m est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m
- $\mathcal{H}_m^{(2)}$ est la fonction de Hankel de seconde espèce d'ordre m
- \tilde{n} est l'indice optique complexe du matériau constituant le cylindre à la longueur d'onde λ

L'efficacité d'absorption est égale au rapport de la puissance lumineuse absorbée par le cylindre $\langle P_a \rangle$ sur la puissance incidente $\langle P_i \rangle$ ¹. On peut alors rechercher R^* , le rayon que posséderait un cylindre fictif absorbant totalement, pour que la puissance absorbée sur sa section $2R^* \times L_{cyl}$ soit $\langle P_a \rangle$. Alors on peut montrer que l'efficacité d'absorption est égale au rapport du rayon réel du cylindre sur le rayon fictif : $Q_{a\parallel/\perp}^{cyl} = R_{\parallel/\perp}^*/R$. Ainsi à cause des phénomènes de diffraction, lorsque la pointe est très petite devant la longueur d'onde, elle interagit avec le rayonnement sur une surface plus large que son diamètre et il est possible d'obtenir une efficacité d'absorption plus grande que 1 soit $R^* > R$.

Comparaison avec l'efficacité laser en APT

Il est possible de calculer l'efficacité d'absorption en géométrie cylindre, ce qui est proche d'une pointe si on exclut son extrémité hémisphérique [54]. On peut donc comparer les résultats de ces calculs avec l'efficacité laser en APT obtenue en partie III.1.

Dans la FIG. III.4, l'efficacité d'absorption, calculée à partir des équations III.5 et III.6, est représentée en fonction du rayon du cylindre R pour une lumière incidente polarisée *axiale* et *transverse*. Dans la limite $R/\lambda \ll 1$, les ondes électromagnétiques polarisées *axiales* sont bien plus absorbées que celles polarisées en *transverse*. L'absorption relativement faible des ondes polarisées *transverses* correspond à ce qui est observé pour les polariseurs constitués de réseaux alignés de fils conducteurs. C'est aussi dans cette limite que sont effectuées les expériences de sonde atomique. L'extrémité de la pointe ($< 50\text{nm}$) est bien plus petite que la longueur d'onde. Qualitativement, cela explique pourquoi dans la FIG. III.3, la contribution du laser est plus importante en polarisation axiale que en polarisation transverse pour les plus grande longueur d'onde. Cette explication avait été avancée par A. Cerezo lors des premières observations de

1. sur une surface égale à la section du cylindre ($2R \times L_{cyl}$) pour une unité de longueur L_{cyl}

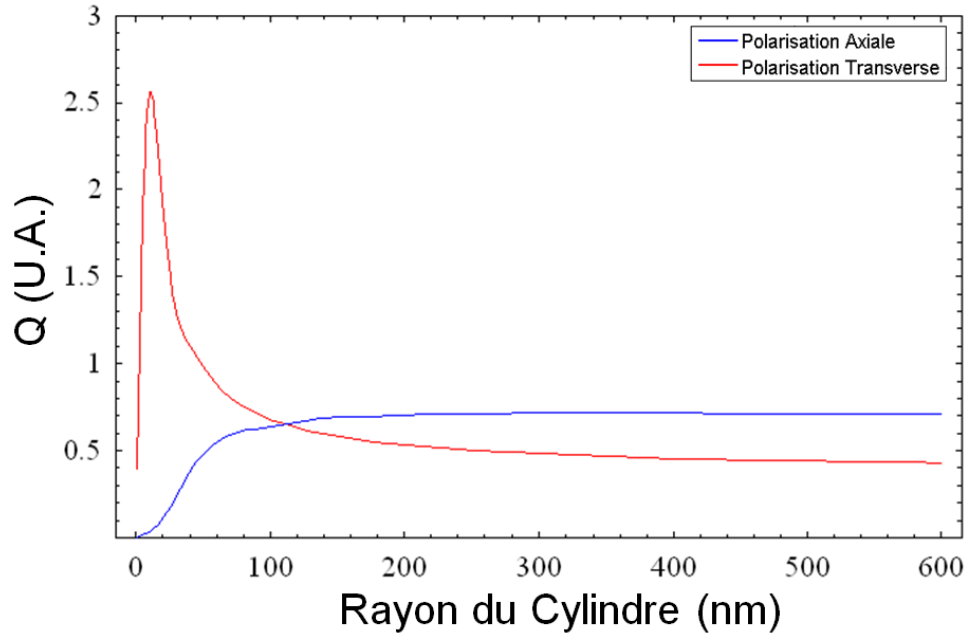


FIGURE III.4 – Efficacité d’absorption $Q_{a||/\perp}^{cyl}$ d’un cylindre de tungstène de rayon R pour une onde plane d’incidence normale avec l’axe du cylindre. Les indices optiques utilisés ($\tilde{n} = 3.6 - 3.2i$) correspondent à $\lambda = 568$ nm. Refait à partir des équations (III.5) et (III.6).

changement d’efficacité en fonction de la polarisation[24]. On observe même que l’efficacité d’absorption peut être supérieure à 1 lorsque les effets de diffraction sont prépondérants, c’est à dire ici pour $R \approx 10$ nm. D’un autre coté, l’efficacité d’absorption est substantiellement plus élevée en polarisation *transverse* que *axiale* quand $R/\lambda \geq 0.2$. De même cela explique qualitativement pourquoi la polarisation transverse est plus efficace que la polarisation axiale lorsque la taille de la pointe n’est plus négligeable devant la longueur d’onde comme observé dans la FIG. III.3.

Nous avons donc refait les calculs en faisant varier λ pour un cylindre de rayon égal au rayon de courbure de la pointe étudiée ($R = 55$ nm), et prenant en compte la dépendance de l’indice optique de l’aluminium avec la longueur d’onde $n = n(\lambda)$. Les résultats du calcul sont présentés en FIG. III.5. Tout d’abord, on retrouve bien une égalité des deux efficacités d’absorption (axiale et transverse) pour $\lambda_0 \approx 360$ nm, ce qui correspond bien à l’absence de dépendance en polarisation observée dans la FIG. III.3 pour $R/\lambda_0 \approx 0.15$. Le calcul a été reproduit pour d’autres valeurs de R comme présenté dans l’encart de la FIG. III.5. Comme ce qui avait été observé expérimentalement, ce modèle prédit un décalage vers les grandes longueurs d’onde de λ_0 lorsque R est augmenté.

Pour la polarisation axiale, $Q_{a//}(\lambda)$ prédit très bien les résultats expérimentaux de la FIG. III.2. Cela signifie que $LE_{//}$ dépend principalement des propriétés du matériau *massif* de la pointe. D’un autre coté, en polarisation transverse, l’efficacité d’absorption est plus petite que la valeur de LE_{\perp} mesurée dans le domaine visible. De plus dans le domaine UV, une augmentation de LE_{\perp} est attendue pour suivre l’augmentation de $Q_{a\perp}$ mais cela n’est pas

observé expérimentalement.

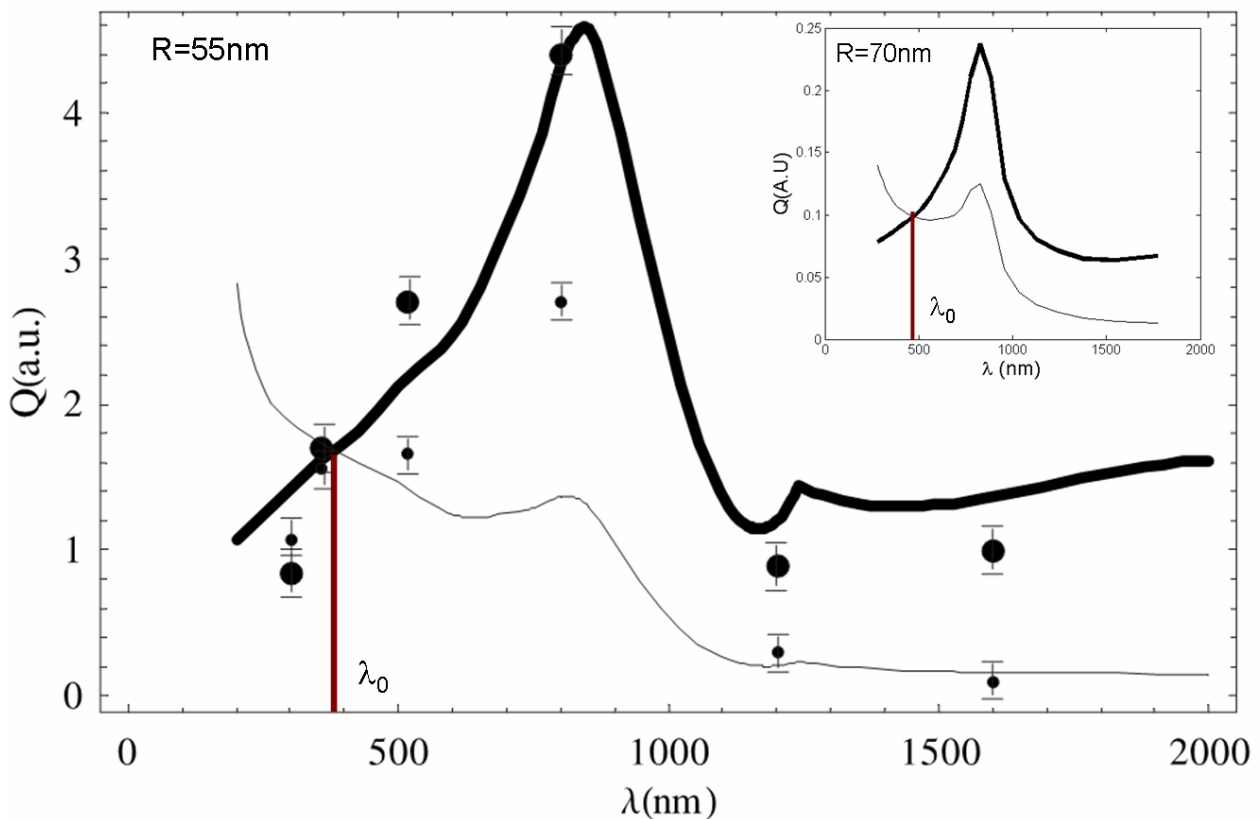


FIGURE III.5 – Efficacité Laser $LE_{||/\perp}$ (points) et efficacité d'absorption du cylindre infini $Q_{a||/\perp}^{cyl}$ (lignes) en fonction de la longueur d'onde λ en polarisation axiale (gras) et transverse (fin) pour un cylindre de 55nm de diamètre. $\lambda_0 \approx 360\text{nm}$ correspond à l'absence de dépendance en polarisation de l'absorption. En encart, le calcul a été reproduit pour un cylindre avec $R = 70\text{ nm}$. λ_0 est décalé vers le rouge ($\approx 500\text{ nm}$).

Il faut bien noter que ce calcul est effectué sur un cylindre infini qui ne présente aucune extrémité. Ainsi l'effet de pointe et l'excitation de la résonance transverse locale à l'extrémité de la pointe ne sont pas pris en compte.

III.2.2 Théorie de Mie

Dans le modèle du cylindre infini, l'absorption de la *nanoparticule* terminant la pointe a totalement été négligé. Si on considère que celle-ci est totalement indépendante du reste de la pointe, alors il est possible de calculer son efficacité d'absorption en utilisant la théorie de Mie. Bien sur, le système est plutôt constitué d'une hémisphère posée sur un manche en forme de cône, mais la tendance obtenue doit pouvoir expliquer, du moins en partie, le comportement de l'extrémité de la pointe.

La théorie de Mie permet de résoudre les équations de Maxwell par un développement en coordonnées sphériques des champs incidents, diffusés et internes [56]. Ces solutions ont

été calculées sous *Matlab* par des routines appropriées [57] obtenues à partir de l’ouvrage de référence de Bohren et al [52]. En FIG. III.6, l’efficacité d’absorption est présentée pour une nanoparticule d’aluminium de rayon $R = 55$ nm en fonction de la longueur d’onde, en prenant bien en compte que l’indice optique est fonction de λ . Les valeurs sont comparées aux valeurs d’efficacité d’absorption obtenues pour un cylindre (voir partie III.2.1), de même rayon ($R = 55$ nm), en polarisation axiale et en polarisation transverse.

On constate que l’efficacité d’absorption de la nanoparticule est très faible dans l’infrarouge, équivalente à l’absorption du cylindre en polarisation transverse et donc bien inférieure à l’efficacité d’absorption du cylindre en polarisation axiale.

D’un autre côté, dans l’ultraviolet, l’efficacité d’absorption devient beaucoup plus importante pour la nanoparticule, largement supérieure à ce qui est observé pour le cylindre pour les deux polarisations.

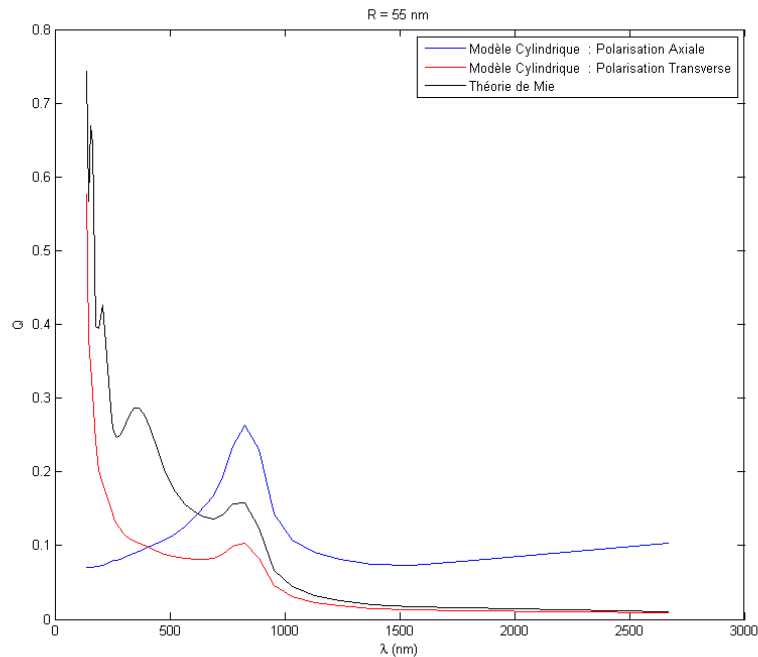


FIGURE III.6 – Efficacité d’absorption calculée pour une nanoparticule d’aluminium de rayon $R = 55$ nm et pour des cylindres de même rayon dans les deux polarisation en fonction de la longueur d’onde.

III.2.3 Simulation FDTD

Nous avons utilisé la modélisation numérique FDTD décrite au chapitre précédent (section II.3 page 37). Nous avons assimilé la pointe à un demi-cylindre infini de diamètre $R = 55$ nm (comme la pointe utilisée dans les expériences) terminé par une demi-hémisphère de même taille. Les indices optiques de l’aluminium ont été utilisés pour caractériser le matériau ([58]).

Le calcul du flux du vecteur de Poynting au travers des six surfaces d'un rectangle construit autour du demi-cylindre a permis de calculer l'efficacité d'absorption ($Q_{a||/\perp}$) du demi cylindre en fonction de la longueur d'onde pour les deux cas de polarisation[54]. Comme le montre la FIG. III.7, l'efficacité d'absorption calculée prédit très bien les observations expérimentales de l'efficacité laser en APT. De plus, ces calculs montrent que Q présente une résonance pour $\lambda_{res} \approx 200$ nm. Cette résonance correspond à l'excitation d'une résonance locale transverse à l'extrémité de la pointe. Cette longueur d'onde est presque égale à la longueur d'onde de résonance plasmon-polariton dans l'air d'une nanosphère d'aluminium de 55 nm de rayon.

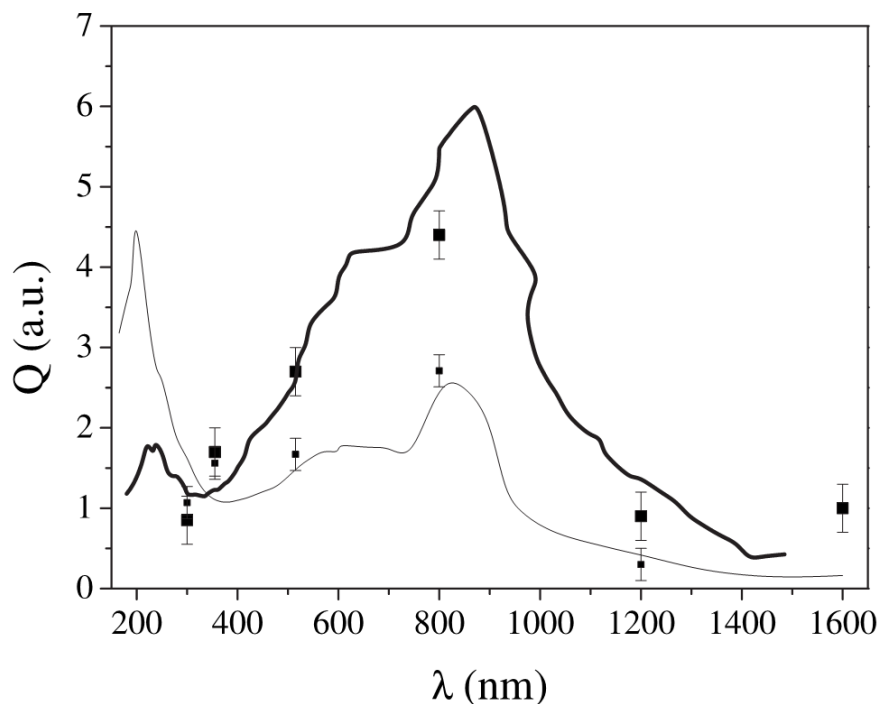


FIGURE III.7 – Efficacité Laser LE (points) et efficacité d'absorption du cylindre semi-infini $Q_{a||/\perp}$ (lignes) en fonction de la longueur d'onde λ en polarisation axiale (gris) et transverse (fin).

III.2.4 Conclusion

Nous avons mesuré l'efficacité d'absorption de l'extrémité nanométrique d'une pointe d'aluminium en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation. Chacun des deux modèles analytiques d'absorption présentés (cylindre, sphère) permet de prédire une partie de nos observations par la prise en compte de la diffraction : ils sont complémentaires. Le modèle numérique, tenant compte de la géométrie réelle de la pointe, prédit l'ensemble des mesures.

III.3 Mesure de la taille de zone chauffée en fonction de la longueur d’onde et de la polarisation

Dans cette partie nous étudions l’effet des paramètres du laser (longueur d’onde, polarisation) sur la durée d’évaporation d’une pointe éclairée par une impulsion ultra-brève. Nous en déduirons à partir des considérations développées dans la section II.1, la constante de temps de refroidissement de la pointe ainsi que la taille de la zone chauffée.

III.3.1 Protocole expérimental

Lors de l’expérience décrite en section III.1, en plus de mesurer l’efficacité d’absorption, des spectres de masses ont été acquis à $FR = 20\%$ pour chacune des longueurs d’onde dans les deux cas de polarisation. Sur chacun des spectres, environ 50000 atomes ont été détectés afin d’assurer une statistique suffisante. Les différents spectres obtenus sont convertis en spectre de temps de vol selon la procédure développée en partie II.1.2. Ainsi il est possible d’étudier l’évolution de la vitesse d’évaporation $\phi(t)$ de la pointe après son irradiation en fonction de la longueur d’onde et de la polarisation. D’après le modèle de *l’impulsion thermique* développé dans la partie II.1.1, le paramètre essentiel de l’équation II.7 est le temps de refroidissement $\tau_{cooling}$. On déduit à partir de ce paramètre la constante de temps d’évaporation de la pointe τ_{evap} ainsi que la taille de zone chauffée w .

Cependant τ_{evap} est une constante d’intégration équivalente au temps nécessaire pour évaporer la pointe à un taux donné, si elle est soumise à un créneau de température constant. Dans le cas d’un spectre de temps de vol il est nécessaire de fixer un seuil, qui si possible nous ramène à la même définition dans l’équation II.11 ($\tau_{evap} \approx 0.1 \cdot \tau_{cooling}$). τ_{evap} est la durée pendant laquelle s’est évaporée la majorité des ions, plus de 90%. Cela est réalisé lorsque $\phi(t)$ est diminué d’un facteur 10 par rapport à la vitesse d’évaporation juste après l’impulsion soit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{10} &= \frac{\phi(t = \tau_{evap})}{\phi(t = 0)} \text{ en utilisant l'équation II.7 on a :} \\ \frac{1}{10} &= \left[N \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-Q_n(F_{DC}) \cdot \sqrt{1 + 2\frac{\tau_{evap}}{\tau_{cooling}}}}{k_B T_{max}}\right) \right] / \left[N \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B T_{max}}\right) \right] \\ \ln 10 &= \frac{Q_n(F_{DC})}{k_B T_{max}} \cdot \left[\sqrt{1 + 2\frac{\tau_{evap}}{\tau_{cooling}}} - 1 \right] \end{aligned}$$

À cause de la décroissance exponentielle de la vitesse d’évaporation, la plupart des atomes sont évaporés dans les premiers instants du refroidissement de la pointe ainsi $\tau_{evap}/\tau_{cooling} \ll 1$

d'où en effectuant un développement limité, on a

$$\left[\sqrt{1 + 2 \frac{\tau_{evap}}{\tau_{cooling}}} - 1 \right] \approx \frac{\tau_{evap}}{\tau_{cooling}}$$

Sachant que les expériences sont menées tel que $\frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} = 5\%$ on a

$$\tau_{evap} = \ln 10 \times \frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \times \tau_{cooling} \approx 0.1 \tau_{cooling} \approx 0.1 \frac{w^2}{\alpha} \quad (\text{III.7})$$

soit

$$w \approx \sqrt{10 \times \alpha \tau_{evap}} \quad (\text{III.8})$$

On retrouve bien la même expression pour la constante de temps d'évaporation que celle obtenue en partie II.1.1 en intégrant $\phi(t)$.

III.3.2 Polarisation axiale

La vitesse d'évaporation mesurée sur la pointe d'aluminium en polarisation axiale est présentée en FIG. III.8. On constate que dans ce cas τ_{evap} est extrêmement court. Pour $\lambda = 1600$ nm τ_{evap} vaut 2.5 ns tandis que pour toutes les autres longueurs d'onde il est de 1.5 ns. Ce temps correspond à la résolution temporelle du système de détection. En considérant l'équation III.8, et prenant en compte la diffusivité thermique de l'aluminium ($\alpha_{Al} \approx 10^{-4}$ m²/s), la taille de la zone chauffée pour $\lambda = 1200$ nm est $w \approx 1200$ nm et $w \approx 1600$ nm pour $\lambda = 1600$ nm. Ainsi, en polarisation axiale, et pour de la lumière infrarouge, la taille de la zone chauffée est à peu près égale à la longueur d'onde. Cependant pour des longueurs d'onde plus courte aucune conclusion ne peut être établie parce que la durée d'évaporation est trop courte comparée à la résolution temporelle du détecteur utilisé.

En considérant l'équation III.7, on se rend compte que le temps d'évaporation est proportionnel à l'inverse de la diffusivité thermique du matériau considéré. Ainsi, conduire la même expérience sur un matériau de faible diffusivité thermique, revient à dilater l'échelle temporelle si on considère que les propriétés d'absorption sont les mêmes. C'est ce qui a été fait sur une pointe d'acier inoxydable ($\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.19}\text{Ni}_{0.07}\text{Si}_{0.03}$) de diffusivité thermique environ 20 fois inférieure à l'aluminium ($\alpha_{inox} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ m²/s) et de forme similaire à celle de la pointe d'aluminium utilisée dans les précédentes expériences ($R = 55 \pm 5$ nm et $\gamma < 10^\circ$). Dans ce cas, la dépendance de τ_{evap} avec la longueur d'onde est très marquée comme le montre la FIG. III.9. La durée d'évaporation augmente continument avec la longueur d'onde, de $\tau_{evap} \approx 2$ ns pour $\lambda = 320$ nm jusqu'à 20 ns pour $\lambda = 1200$ nm, ce qui correspond à une taille de zone chauffée s'étalant de $w \approx 300$ nm à $w \approx 1000$ nm. On montre donc que même pour de la lumière visible, la pointe est chauffée par le laser sur une zone plus petite que la longueur d'onde.

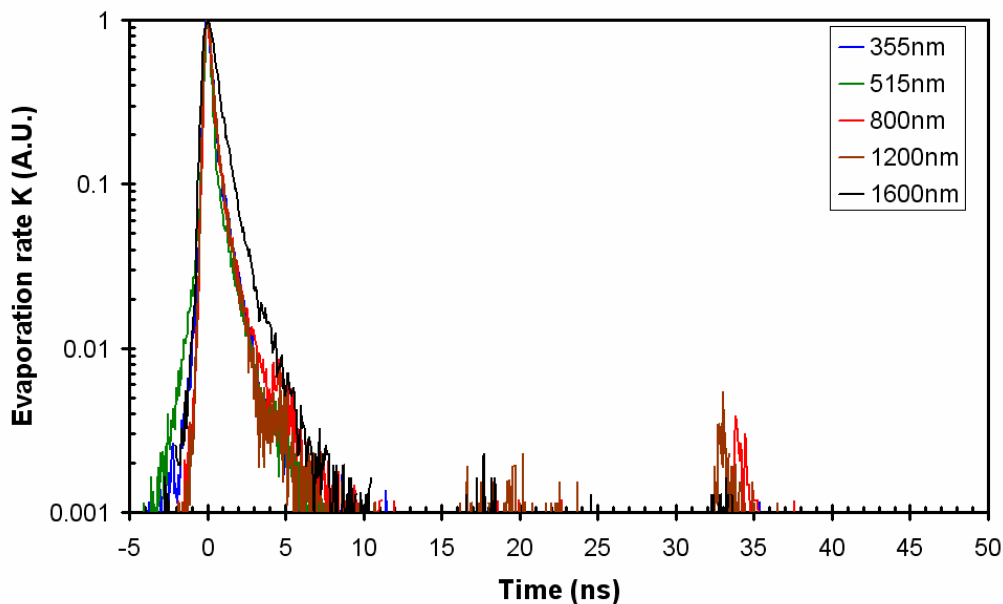


FIGURE III.8 – Spectre de temps d'évaporation de l'aluminium en polarisation axiale pour différentes longueurs d'onde

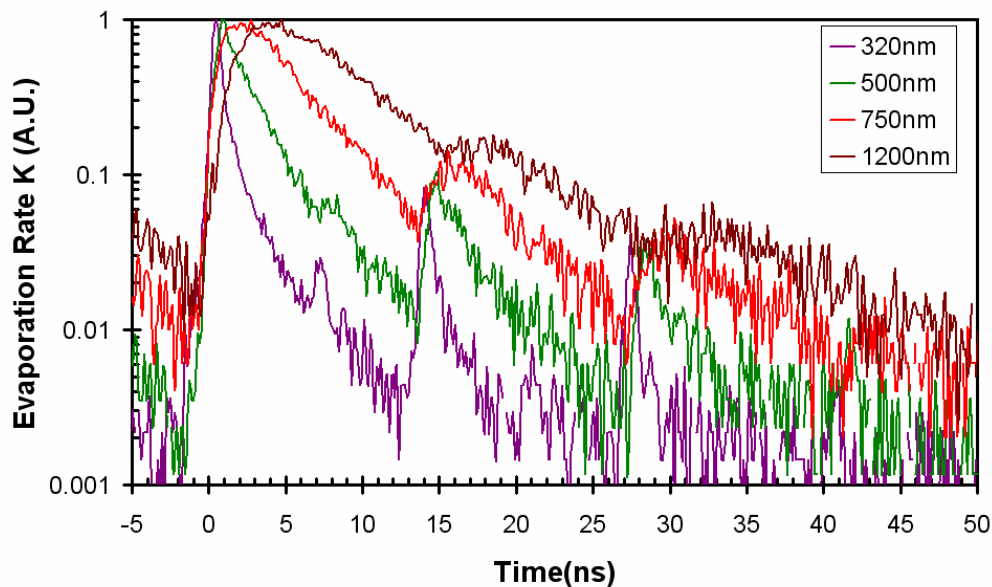


FIGURE III.9 – Spectre de temps d'évaporation d'un acier inox en polarisation axiale pour différentes longueurs d'onde. Sur le spectre de temps, il y a plusieurs pics retardés dus à des ions de masse plus grande que ^{56}Fe .

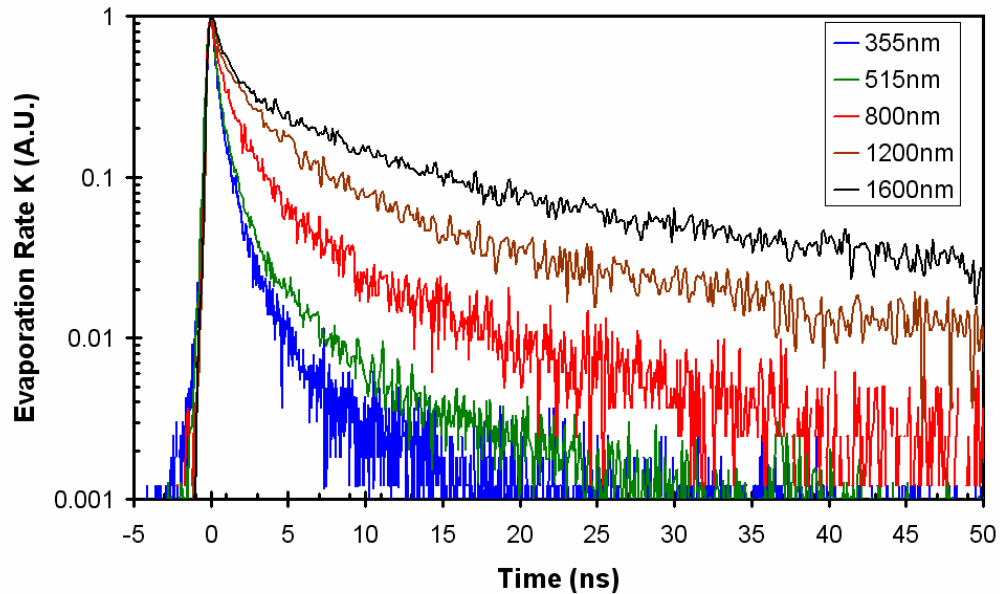


FIGURE III.10 – Spectre de temps d'évaporation de l'aluminium en polarisation transverse pour différentes longueurs d'onde

Plus inattendu, les pics présentent un front de montée lent pour les grandes longueurs d'onde. Si on considère uniquement le modèle de l'impulsion thermique, la zone chauffée correspond à la largeur d'une distribution Gaussienne de température centrée à l'extrémité de la pointe. Si, à cause du processus d'absorption, le maximum de température n'est pas situé à l'extrémité de la pointe mais plus loin sur le *manche*, le taux d'évaporation maximum n'est pas atteint juste après l'impulsion laser, mais une durée τ_{rise} plus tard à cause de la diffusivité thermique. À partir de la FIG. III.9, la durée τ_{rise} est évaluée à 5 ns pour $\lambda = 1200$ nm et à 2.8 ns pour $\lambda = 750$ nm. La position X_0 du maximum de température peut être évaluée grossièrement en utilisant la loi du temps de diffusion, $X_0 \approx \sqrt{\tau_{rise} \alpha_{inox}}$. Ainsi pour $\lambda = 1200$ nm, $X_0 \approx 220$ nm et pour $\lambda = 750$ nm, $X_0 \approx 170$ nm, cela correspond à une fraction de la valeur de la longueur d'onde.

III.3.3 Polarisation transverse

La vitesse d'évaporation est mesurée en fonction du temps en polarisation transverse sur la même pointe d'aluminium que précédemment. Seule la longueur d'onde λ est changée, les autres paramètres sont maintenus constants. La FIG. III.10 montre que contrairement au cas de la polarisation axiale, en polarisation transverse, le temps d'évaporation varie fortement avec la longueur d'onde.

τ_{evap} augmente avec la longueur d'onde depuis $\tau_{evap} \approx 2$ ns pour $\lambda = 360$ nm jusqu'à $\tau_{evap} \approx 16$ ns pour $\lambda = 1600$ nm. On observe ainsi que dans les mêmes conditions, le temps d'évaporation est toujours plus long en polarisation transverse que en polarisation axiale.

Ensuite, comparé à l’acier (FIG. III.9), le front de montée de la vitesse d’évaporation est très court ce qui indique que dans ce cas, le maximum de température de la pointe est atteint à son extrémité et non pas sur le *manche*. De plus, on peut remarquer que la décroissance de la vitesse d’évaporation est de plus en plus lente (en échelle log) alors que, en polarisation axiale pour l’acier, cette décroissance est linéaire (en échelle log). Cela indique que le refroidissement de la pointe est gêné. Le seul phénomène expliquant ce ralentissement, est le chauffage de l’ensemble du manche de la pointe.

Considérant la diffusivité thermique de l’aluminium ($\alpha_{Al} \approx 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$), on en déduit que la taille de la zone chauffée s’étale de $w \approx 1.4 \mu\text{m}$ pour $\lambda = 360 \text{nm}$ à $w \approx 4 \mu\text{m}$ pour $\lambda = 1600 \text{nm}$. Ainsi dans tous les cas la pointe est chauffée sur une zone plus grande que la longueur d’onde

III.4 Modélisation du confinement de l’absorption

Dans cette partie, nous présentons différents modèles de la localisation de l’absorption. Ces modèles sont basés sur la résolution des équations de Maxwell. Le premier est une extension à la géométrie du cône du modèle du cylindre infini (section III.2.1). Le second prend en compte les effets engendrés par une rupture abrupte de l’objet absorbant, des effets induits par l’extrémité de la pointe. Le dernier modèle est basé sur les simulations FDTD. Les résultats expérimentaux de la section III.3 seront à chaque fois comparés aux modèles. Finalement nous montrerons que les effets observés dans la simulation FDTD sont bien la combinaison des effets obtenus dans les deux modèles analytiques.

III.4.1 Profil d’absorption d’un cône

Efficacité d’absorption le long de l’axe de la pointe

Le modèle du cylindre infini présenté en section III.2.1 permet, comme nous l’avons montré, de calculer l’efficacité d’absorption de l’extrémité de la pointe. Une pointe réelle n’est pas un cylindre infini mais s’apparente plus à un cône. Considérons alors la pointe d’angle de cône γ et de rayon de courbure R comme un cône d’angle γ tronqué à son extrémité (quand le rayon de l’extrémité devient plus petit que R). Comme on l’a montré en partie III.2.1, pour un cylindre infini, l’efficacité d’absorption dépend du rayon du cylindre, de manière analogue l’efficacité d’absorption de chaque section du cône tronqué va dépendre du rayon de la section. L’efficacité d’absorption de chaque section du cône le long de son axe est considérée égale à l’absorption du cylindre infini de même diamètre, en utilisant les calculs présentés en partie III.2.1 [34]. Cela permet de remonter au profil d’élévation de température le long de l’axe de la pointe, qu’il est possible d’utiliser pour calculer la dynamique de refroidissement.

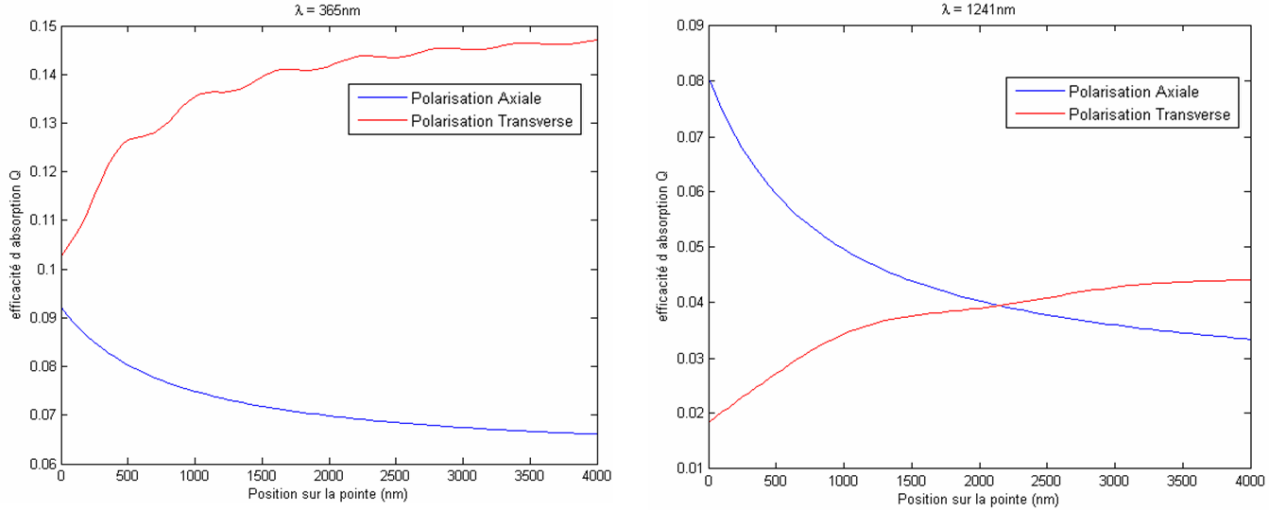


FIGURE III.11 – Efficacité d'absorption $Q_{a||/\perp}$ le long de l'axe d'une pointe d'aluminium avec $R = 55$ nm et $\gamma = 10^\circ$ pour $\lambda = 365$ nm à gauche et pour $\lambda = 1240$ nm à droite. Les deux cas de polarisations ont été représentés.

Dans ce modèle, on ne prend en compte que l'interaction entre l'onde lumineuse incidente et le *manche* de la pointe, on exclut tout effet que pourrait engendrer l'extrémité de la pointe.

En FIG. III.11, le calcul a été réalisé sur une pointe d'aluminium de rayon de courbure $R = 55$ nm et d'angle de cône $\gamma = 10^\circ$ à $\lambda = 365$ nm et à $\lambda = 1240$ nm, des paramètres qui correspondent aux expériences menées en partie III.3. D'après ce modèle, l'absorption n'est pas constante le long de la pointe. C'est un détail de grande importance qui n'a pas été pris en compte dans de nombreuses études tentant d'évaluer la température de la pointe après son illumination[33, 7, 59, 60]. On retrouve aussi, des profils d'absorption très différents en fonction de la polarisation. En effet, en polarisation transverse, l'efficacité d'absorption est plus faible à l'extrémité de la pointe que plus loin sur le *manche*. C'est exactement l'inverse qui est obtenu en polarisation axiale. Finalement on retrouve une absorption à l'extrémité de la pointe, à peu près égale pour les deux polarisations à $\lambda = 365$ nm et bien supérieure en polarisation axiale pour $\lambda = 1240$ nm (voir partie III.2.1). Cependant l'efficacité d'absorption Q , tel que présentée ici, est exprimée à partir du calcul de la puissance absorbée par unité de surface. Cela ne donne pas d'informations directes sur l'élévation de la température de la pointe.

Densité d'absorption le long de l'axe de la pointe

Pour étudier le chauffage de la pointe, il est plus intéressant de calculer la densité de puissance absorbée $\mathcal{D}_{a||/\perp}$ ramenée au volume de chaque section de la pointe. On calcule $\mathcal{D}_{a||/\perp}$ pour une unité de longueur de cylindre :

$$\mathcal{D}_{a||/\perp} = Q_{a||/\perp}^{cyl} \times \frac{2R}{\pi R^2} = Q_{a||/\perp}^{cyl} \times \frac{2}{\pi R} \quad (\text{III.9})$$

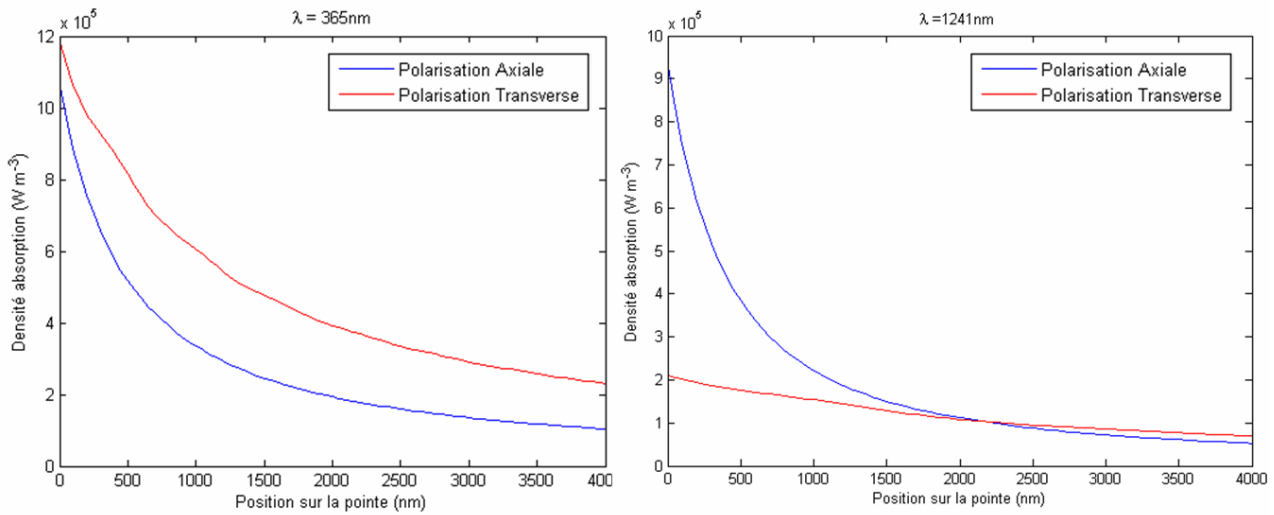


FIGURE III.12 – Densité de puissance absorbée $\mathcal{D}_{a||/\perp}$ le long de l’axe d’une pointe d’aluminium avec $R = 55 \text{ nm}$ et $\gamma = 10^\circ$ pour $\lambda = 365 \text{ nm}$ à gauche et pour $\lambda = 1240 \text{ nm}$ à droite. Les deux cas de polarisation ont été représentés. Les valeurs de puissance absorbée par unité de volume sont données pour une puissance incidente de 1 W/m^2

En effet, si la capacité thermique du matériau constituant la pointe est considérée comme une constante, $\mathcal{D}_{a||/\perp}$ est directement proportionnel au profil d’élévation de température de la pointe considérée juste après l’illumination par l’impulsion laser, pour une longueur d’onde et une polarisation données. De ces profils d’absorption, on peut donc en déduire la taille de zone chauffée w utilisée dans le modèle de l’impulsion thermique (en partie II.1.1), voir utiliser directement ces profils d’absorption comme profils initiaux de température dans un modèle numérique. Les profils d’absorption obtenus sont relativement éloignés du profil gaussien pris en hypothèse dans le modèle de l’impulsion thermique (partie II.1.1). Cependant ils suivent la même tendance, le maximum de température est bien atteint à l’extrémité de la pointe. Mesurer la largeur à mi hauteur du profil d’absorption revient à peu près à mesurer la taille de zone chauffée w .

En polarisation transverse, w passe de $\approx 1000 \text{ nm}$ pour $\lambda = 365 \text{ nm}$ à $\approx 2000 \text{ nm}$ pour $\lambda = 1200 \text{ nm}$. On retrouve bien la tendance observée en partie III.3, la taille de zone chauffée augmente avec la longueur d’onde, cependant les tailles de zone chauffée sont plus petites que celle mesurées.

En polarisation axiale, on obtient pour les deux longueurs d’onde présentées $w \approx 500 \text{ nm}$. On retrouve bien une taille de zone chauffée plus petite que en polarisation transverse expliquant pourquoi en FIG. III.8 la durée de l’évaporation est plus petite que la résolution temporelle de l’instrument utilisé. Cependant, si on calcule le $\mathcal{D}_{a||/\perp}$ pour l’acier, on n’observe pas une dépendance de w avec la longueur d’onde, ni le maximum d’absorption décalé d’une fraction de λ comme observé en III.9. Nous pouvons en déduire que dans ces cas, ce modèle n’est pas suffisant et mérite d’être complété.

Dynamique de refroidissement

Finalement, nous avons utilisé ces profils d'absorption dans un modèle numérique 1D tenant compte de l'angle de cône de la pointe pour obtenir sa dynamique de refroidissement $T(x, t)$. Pour cela, on considère que le profil de température initiale après l'illumination par l'impulsion laser est tel que :

$$T_{\parallel/\perp}(x, t = 0) = T_0 + \underbrace{\vartheta \times \mathcal{D}_{a\parallel/\perp}(x)}_{T_{rise}(x)} \quad (\text{III.10})$$

où ϑ est une constante de proportionnalité qui dépend de l'éclairement laser utilisé expérimentalement et de la capacité thermique du matériau. En injectant $T(x = 0, t)$ dans le modèle d'évaporation (équation I.3), il est possible de retrouver des spectres de temps de vol obtenus en partie III.3. Après calcul, un produit de convolution est effectué entre les spectres simulés et une fonction gaussienne d'écart type 120 ps. Cela permet de prendre en compte la réponse du détecteur.

En considérant les profils de densité d'absorption pour une pointe d'aluminium avec $R = 55 \text{ nm}$ et $\gamma = 10^\circ$ à $\lambda = 1240 \text{ nm}$ et à $\lambda = 365 \text{ nm}$ (FIG. III.12), il n'a pas été toujours possible de suivre correctement les données expérimentales. Les spectres expérimentaux ont été repris des FIG. III.8 et FIG. III.10 et ont été exprimés en vitesse d'évaporation $\phi(t)$. Ils sont normés tels que $\int \phi(t) dt = \varphi_{at/imp}$ où $\varphi_{at/imp}$ est le taux d'évaporation expérimental de la pointe ($\varphi_{at/imp} = 0.01 \text{ at/imp}$ dans ce cas). En effet, si il est possible de suivre avec le modèle le profil expérimental pour $\lambda = 1200 \text{ nm}$ en polarisation axiale (FIG. III.13 (c)), dans les autres cas présentés, FIG. III.13 (a) et FIG. III.13 (b), le profil simulé suit peu le profil expérimental. Après l'impulsion laser, la vitesse d'évaporation diminue très rapidement dans les premières nanosecondes, puis de plus en plus lentement. On peut alors penser que la pointe ne refroidit pas suivant le profil de température initiale issu des profils d'absorption $\mathcal{D}_{a\parallel/\perp}(x)$ calculés.

Nous avons supposé que l'extrémité de la pointe (les 50 nm au bout) était plus chaude de 50 K. Le modèle numérique suit alors correctement les résultats expérimentaux pour les deux longueurs d'onde présentées et dans les deux cas de polarisation (FIG. III.13 (b) et FIG. III.13 (d)). Physiquement, ce point chaud pourrait être dû à l'absorption de la *nanoparticule* terminant la pointe qui pourrait être beaucoup plus élevée que celle du cône tronqué. En effet, dans la section III.2.2, nous avons montré que l'efficacité d'absorption d'une nanoparticule de rayon R est beaucoup plus importante que celle d'un cylindre infini de même rayon R . Dans tous les cas de polarisation les mêmes paramètres expérimentaux ont été injectés dans le modèle numérique ($T_0 = 80 \text{ K}$, $Q_n = 0.2 \text{ eV}$). Dans l'équation III.10, ϑ a été ajusté en fonction de l'éclairement utilisé expérimentalement pour obtenir FR constant.

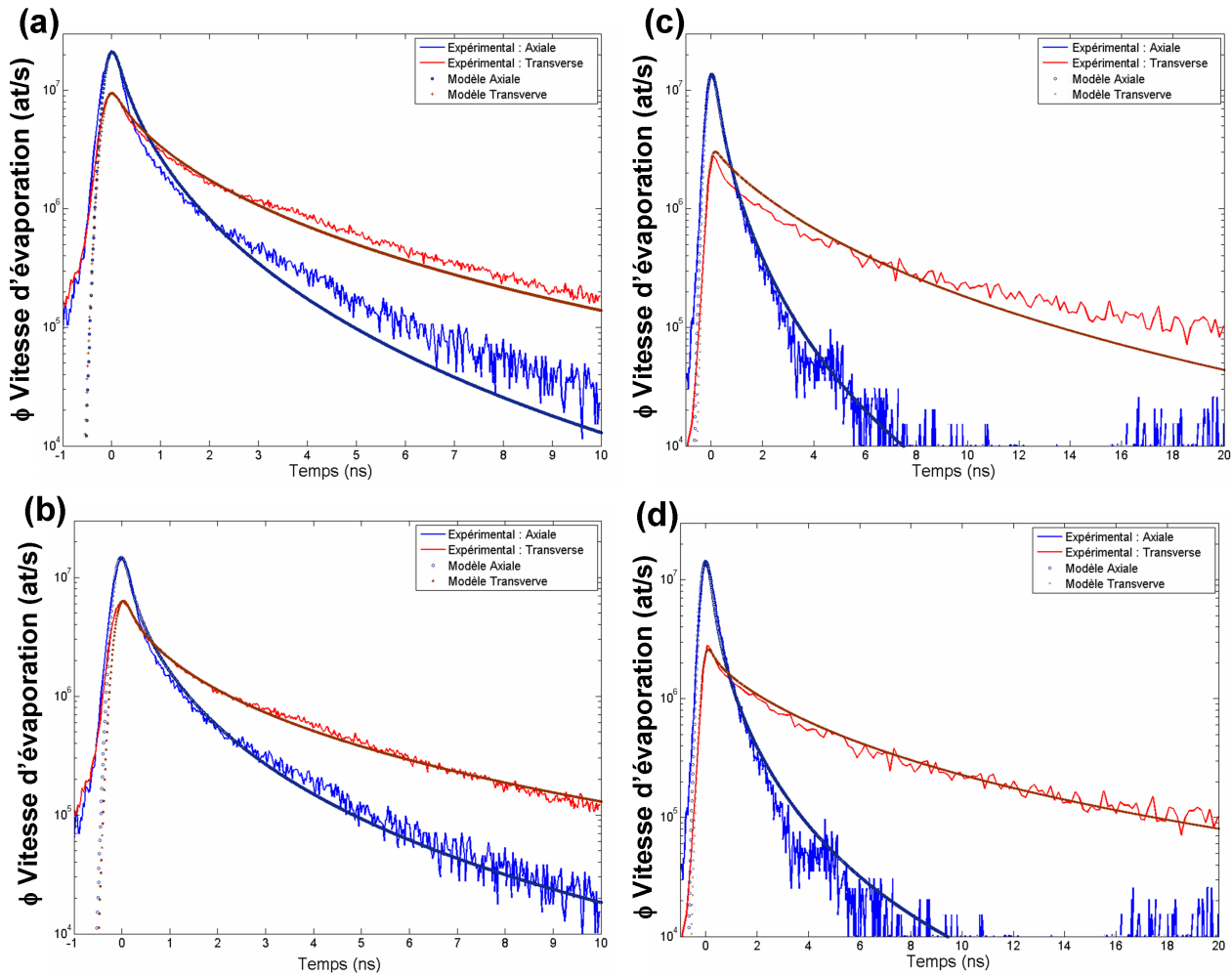


FIGURE III.13 – Dynamique d'évaporation à l'aide des profils de densité d'absorption. Comparaison du modèle thermique utilisant les profils d'absorption issus de la figure III.12 avec des spectres expérimentaux obtenus sur une pointe d'aluminium ($R = 55 \text{ nm}$ et $\gamma = 10^\circ$) analysée à $\lambda = 365 \text{ nm}$ ((a)) et à $\lambda = 1240 \text{ nm}$ ((c)). En (b) ($\lambda = 365 \text{ nm}$) et (d) ($\lambda = 1240 \text{ nm}$), la même comparaison est effectuée mais en rajoutant une zone d'absorption plus grande à l'extrémité de la pointe.

III.4.2 Théorie de la diffraction rigoureuse

Le calcul de la partie III.2.1 a permis d'obtenir une solution analytique des équations de Maxwell sur une géométrie infinie. Les résultats obtenus permettent de prévoir en partie l'efficacité d'absorption mais peinent à prédire la taille de zone chauffée, ainsi que les propriétés d'absorption lorsque la taille de l'extrémité de la pointe n'est plus négligeable devant la longueur d'onde. D'un autre côté le calcul effectué pour une nanoparticule en partie III.2.2 est capable de prédire l'existence d'une zone chaude à l'extrémité de la pointe. Mais aucun de ces modèles ne prend en compte la rupture que constitue l'extrémité de la pointe dans la continuité du matériau. Celle-ci agit comme une source de diffraction émettant dans toutes les directions. Cette source interagit avec l'onde incidente et réfléchié produisant des oscillations du courant de surface sur l'ensemble de la pointe. Dans le cas d'un métal réel, cela donne lieu à des maxima d'absorption [61].

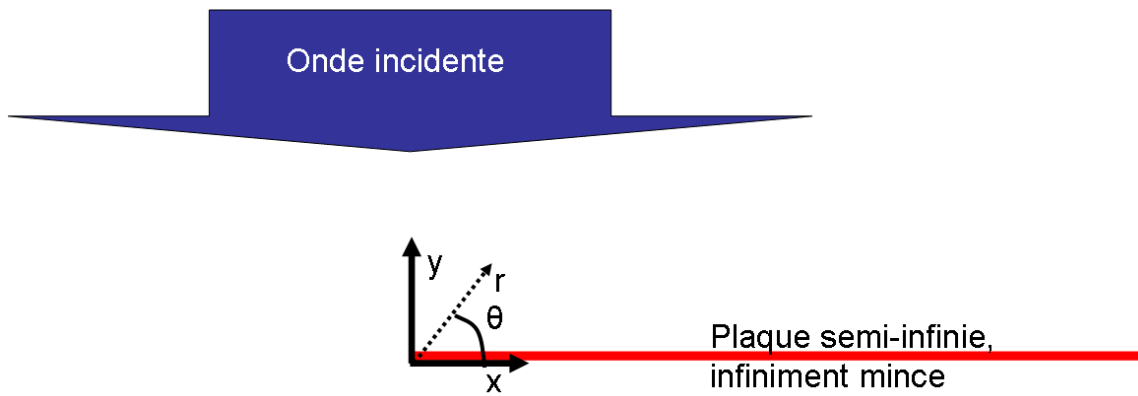


FIGURE III.14 – Schéma de la géométrie étudiée dans le cadre de la diffraction rigoureuse

Néanmoins, résoudre analytiquement les équations de Maxwell en prenant en compte à la fois la rupture du milieu, la géométrie 3D et les propriétés optiques du matériau n'est pas chose aisée. Ici nous nous contenterons d'étudier uniquement les effets produits par l'extrémité de la pointe dans le cadre de la théorie de la diffraction rigoureuse de Sommerfeld [62, 51]. Nous proposons les solutions des équations de Maxwell sur une géométrie contenant une rupture qui diffracte l'onde incidente, une plaque métallique semi-infini (la plaque est définie sur l'axe des x positifs) infiniment mince et parfaitement conductrice. L'incidence de l'onde sur la plaque est normale comme schématisée dans la FIG. III.14. Deux cas de polarisation sont à étudier, soit le champ électrique est selon l'axe z , et dans ce cas la polarisation sera \mathbf{F} , soit le champ magnétique est selon l'axe z , et dans ce cas la polarisation sera \mathbf{H} .

Polarisation \mathbf{F}

Dans le cas de la polarisation \mathbf{F} , le champ incident est de la forme :

$$F_z^{(i)} = e^{-ikr \cos(\theta - \frac{\pi}{2})} \quad (\text{III.11})$$

où

- θ et r sont les coordonnées du repère cylindriques ($r = \sqrt{x^2 + y^2}$ et $\theta = \arctan y/x$)
- $k = \frac{\lambda}{2\pi}$ le nombre d'onde

Dans ce cas, la polarisation de l'onde est perpendiculaire à la direction de rupture entre le matériau et le vide. Cela se rapproche fortement du cas de la polarisation *transverse* décrite pour une pointe. Dans cette géométrie il est possible de résoudre de manière rigoureuse les équations de Maxwell et les solutions peuvent s'exprimer sous la forme d'intégrales de Fresnel.

Les solutions pour les différentes composantes des champs sont :

$$F_z = \frac{e^{-\frac{1}{4}i\pi}}{\sqrt{\pi}} e^{-ikr} \{ \mathcal{G}(u) - \mathcal{G}(v) \} \quad (\text{III.12})$$

$$H_x = -\frac{e^{-\frac{1}{4}i\pi}}{\sqrt{\pi}} e^{-ikr} \left\{ [\mathcal{G}(u) + \mathcal{G}(v)] + i \frac{1}{\sqrt{kr}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right\} \quad (\text{III.13})$$

$$H_y = \frac{e^{-\frac{1}{4}i\pi}}{\sqrt{\pi}} e^{-ikr} \left\{ -i \frac{1}{\sqrt{kr}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right\} \quad (\text{III.14})$$

où \mathcal{G} est une fonction de l’intégrale de Fresnel tel que :

$$\mathcal{G}(a) = e^{-ia^2} \int_a^{+\infty} e^{i\mu^2} d\mu \quad (\text{III.15})$$

avec

$$u = -\sqrt{2kr} \cos\left(\frac{1}{2}\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)\right) \quad (\text{III.16})$$

$$v = -\sqrt{2kr} \cos\left(\frac{1}{2}\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)\right) \quad (\text{III.17})$$

En FIG. III.15, grâce à l’intégration numérique de \mathcal{G} en tout point de l’espace, les modules des champs électriques et magnétiques ont été calculés à partir des équations III.12, III.13 et III.14. On observe du côté des x positifs la présence de ventres et de nœuds des champs F et H le long de l’axe des y , caractéristique d’ondes stationnaires dues à la réflexion totale d’une onde électromagnétique sur un conducteur parfait. On constate aussi que ces ondes stationnaires sont perturbées par la rupture de la plaque avec le vide en $x = 0$, $y = 0$: la diffraction de l’onde incidente pour l’extrémité de la plaque provoque une oscillation supplémentaire des champs suivant l’axe des x .

L’étude des courants induits par l’onde électromagnétique incidente est de première importance. En effet, ce calcul considère une plaque parfaitement conductrice, cela empêche toute absorption de l’onde électromagnétique par la plaque. Néanmoins, si on considère que dans le cas d’un matériau réel l’absorption de l’onde incidente est due aux pertes par *frottements* des charges mobiles (Loi d’Ohm Locale), alors cette absorption est forcément liée aux courants induits. Sachant que la densité de courant J_z à la surface de la plaque en polarisation \mathbf{F} est définie comme étant la différence de H_x en $\theta = 0$ et en $\theta = 2\pi$ [51]. On obtient :

$$J_z = \frac{c}{2\pi} \left[1 - \frac{e^{-\frac{1}{4}i\pi}}{\sqrt{\pi}} e^{-ikx} \left\{ 2\mathcal{G}\left(\sqrt{kx}\right) - i\sqrt{\frac{1}{kx}} \right\} \right] \quad (\text{III.18})$$

On peut montrer que dans le cas où $kx \gg 1$, on a :

$$J_z \approx \frac{c}{2\pi} \quad (\text{III.19})$$

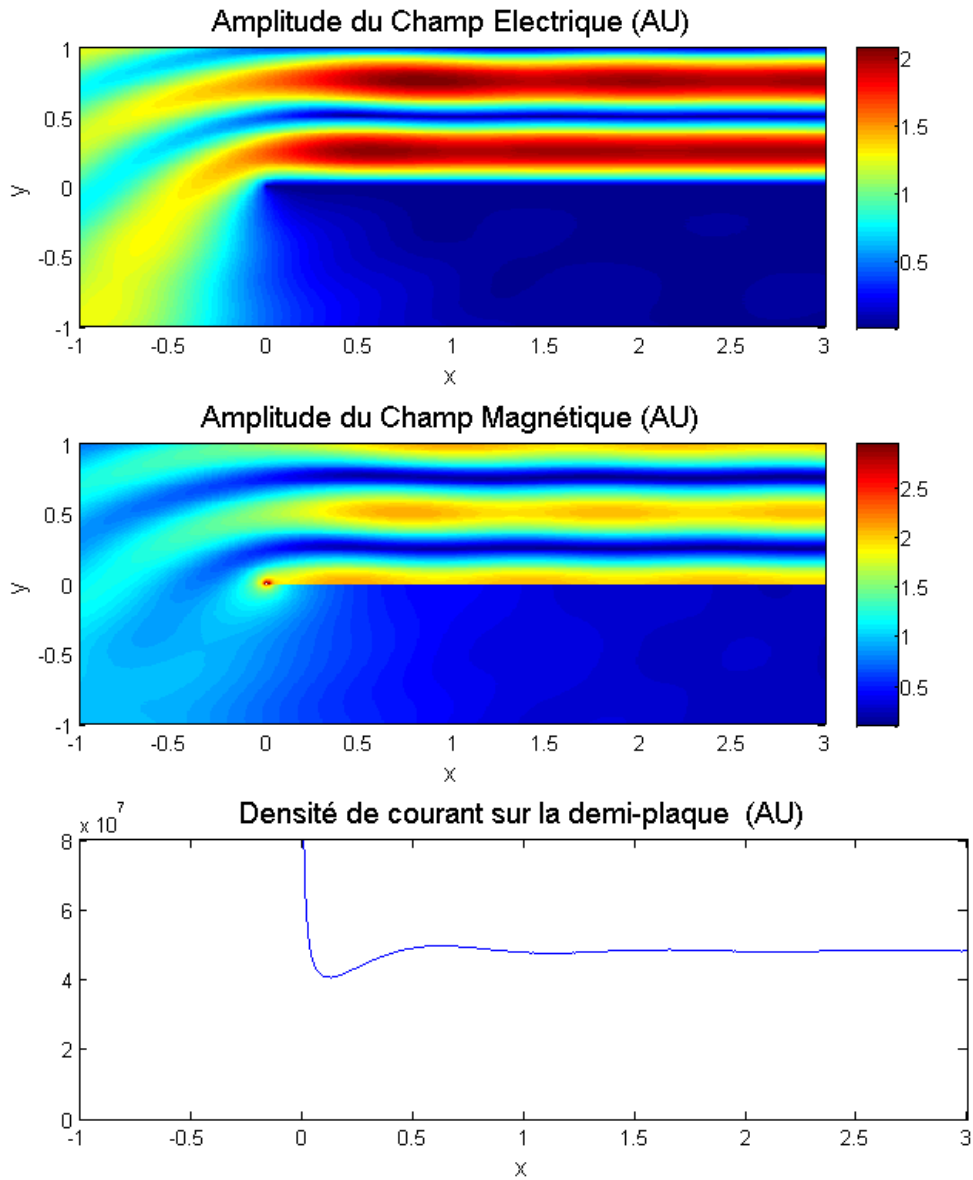


FIGURE III.15 – Calcul des champs autour d'une demi-plaque infinie dans le cadre de la théorie de la diffraction rigoureuse en polarisation \mathbf{F} . Les distances x et y sont indiquées en unité de longueur d'onde. La demi-plaque métallique semi-infinie se trouve sur l'axe des $x > 0$.

et que dans le cas où $kx \ll 1$

$$J_z \approx \frac{c}{2\pi\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{4}i\pi} e^{-ikx} \left\{ \frac{i}{\sqrt{kx}} - 2\sqrt{kx} \right\} \quad (\text{III.20})$$

Le module de la densité de courant a été aussi représenté FIG. III.15 à partir de l'équation III.18. On y constate que le module de la densité de courant est constant loin de l'extrémité de

la plaque et divergent à l’approche de cette extrémité. Dans le cas d’un matériau réel, avec une conductivité limitée, cela provoque une absorption constante loin de l’extrémité et augmentant fortement lorsque l’on s’en rapproche. Cependant l’oscillation du courant calculée dans le cas d’une plaque est selon la direction z , où le matériau est infini. Dans le cas d’une pointe cette dimension est limitée, et plus petite que la demi-longueur d’onde dans la plupart des cas (radiation visible et infrarouge). Il ne peut pas y avoir de mode d’oscillation de courant dans la cavité que représente l’extrémité de la pointe selon la direction z . Il n’est donc pas possible d’avoir une absorption conséquente à l’extrémité de la pointe en polarisation transverse.

Cela correspond bien aux observations faites en partie III.3.3 sur la pointe d’aluminium en polarisation transverse (FIG. III.10). Celle-ci est chauffée sur une très large zone depuis son extrémité jusqu’à plusieurs fois la longueur d’onde le long du *manche*. De plus à mesure que la demi-longueur d’onde devient comparable au diamètre de la pointe, c’est à dire pour les petites longueurs d’onde (radiation proche UV), des modes d’oscillations de courant selon la direction z deviennent possibles localisant l’absorption sur une zone de plus en plus petite à l’extrémité de la pointe. Cette explication est tout à fait conforme aux observations faites en partie III.3.3.

Polarisation H

Dans le cas de la polarisation **H**, le champ incident est de la forme :

$$H_z^{(i)} = e^{-ikr \cos(\theta - \frac{\pi}{2})} \quad (\text{III.21})$$

Dans ce cas de polarisation, le champ électrique de l’onde est parallèle à la direction de rupture entre le matériau et le vide. Cela se rapproche fortement du cas de la polarisation *axiale* dans le cas d’une pointe. De la même façon que dans le cas de la polarisation **F**, la solution des équations de Maxwell dans cette géométrie se présente aussi sous la forme d’une fonction d’intégrales de Fresnel :

$$H_z = \frac{e^{-\frac{1}{4}i\pi}}{\sqrt{\pi}} e^{-ikr} \{ \mathcal{G}(u) + \mathcal{G}(v) \} \quad (\text{III.22})$$

$$F_x = \frac{e^{-\frac{1}{4}i\pi}}{\sqrt{\pi}} e^{-ikr} \left\{ [\mathcal{G}(u) - \mathcal{G}(v)] + i \frac{1}{\sqrt{kr}} \sin \frac{\theta}{2} \right\} \quad (\text{III.23})$$

$$F_y = -\frac{e^{-\frac{1}{4}i\pi}}{\sqrt{\pi}} e^{-ikr} \left\{ i \frac{1}{\sqrt{kr}} \cos \frac{\theta}{2} \right\} \quad (\text{III.24})$$

On peut en déduire de la densité de courant J_x

$$J_x = -\frac{c}{\pi\sqrt{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} e^{ikx} \mathcal{G} \left\{ \sqrt{kx} \right\} \quad (\text{III.25})$$

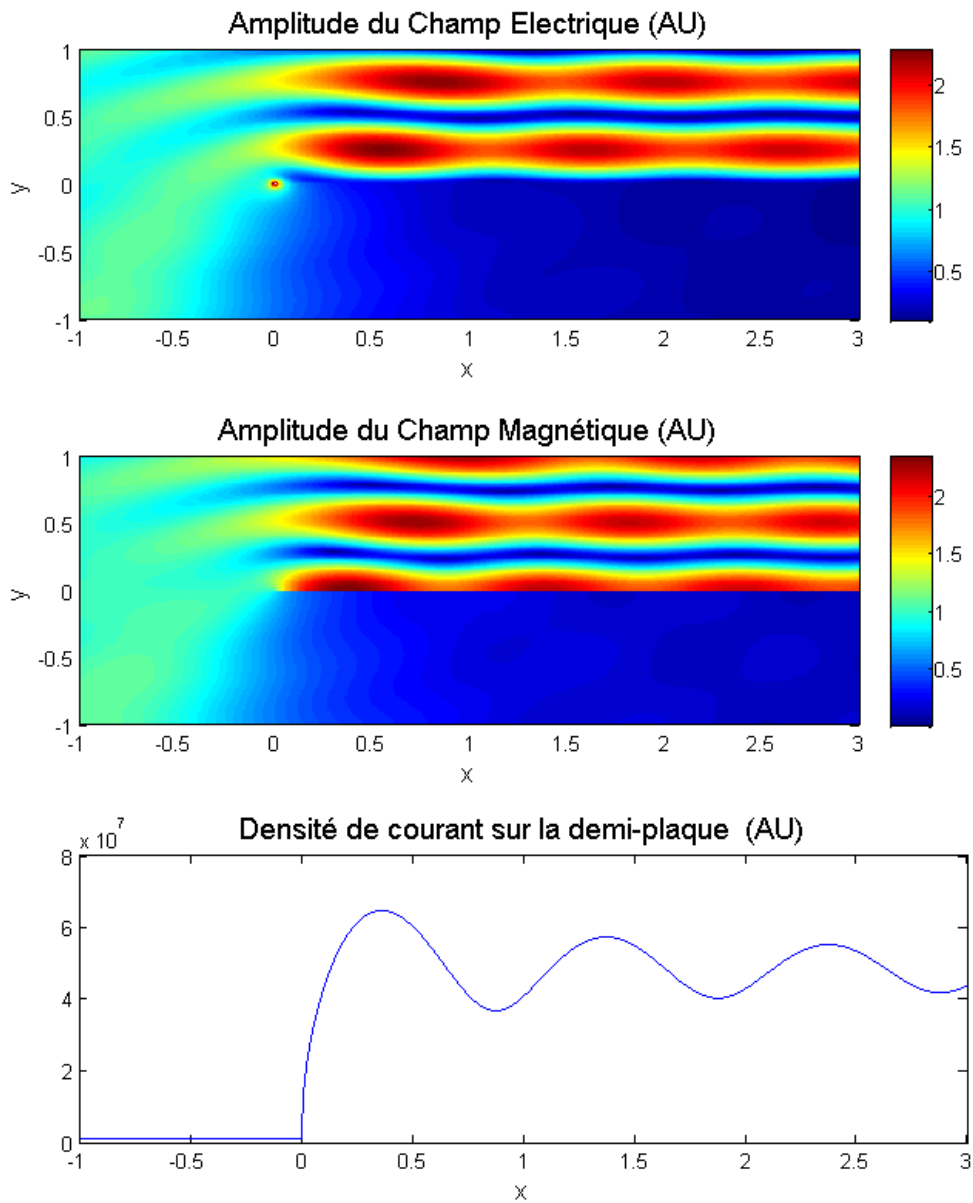


FIGURE III.16 – Calcul des champs autour d'une demi-plaque infinie dans le cadre de la théorie de la diffraction rigoureuse en polarisation H . Les distances x et y sont indiquées en unité de longueur d'onde. La demi-plaque métallique semi-infinie se trouve sur l'axe des $x > 0$.

On peut montrer que dans le cas où $kx \gg 1$, on a :

$$J_x = \frac{c}{2\pi} \left[1 - \frac{2e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} e^{ikx} \frac{i}{2\sqrt{kx}} \right] \quad (\text{III.26})$$

Et que dans le cas où $kx \ll 1$, on a :

$$J_x = \frac{c}{\pi\sqrt{\pi}} e^{-i\frac{\pi}{4}} \sqrt{kx} e^{ikx} \quad (\text{III.27})$$

Le module des champs (equ. III.22, III.23 et III.24) ainsi que le module de la densité de courant (equ. III.25) ont été représentés en figure III.16. Concernant les champs, dans la mesure où ils sont quasiment similaires au cas de la polarisation \mathbf{F} , on peut faire les mêmes remarques que dans la partie précédente. Cependant ici la densité de courant a une expression bien différente. Dans ce cas, le module de la densité de courant est nul sur l’extrémité de la plaque et présente ensuite une nature périodique de période $\approx \lambda$ dont l’amplitude décroît en $1/kx$. Dans ce cas, le courant induit est selon l’axe des x , la géométrie vue (rupture du milieu dans un sens, milieu infini dans l’autre) correspond bien à la géométrie d’une pointe dans le même cas de polarisation. On peut donc s’attendre que l’absorption dans une pointe suive cette même nature périodique à proximité de l’extrémité, chauffant plus la pointe sur des zones de l’ordre de la longueur d’onde.

Cela correspond à une petite taille de zone chauffée (w) comme prédit au point II.2 De plus le maximum de densité de courant obtenu par ce modèle n’est pas situé à l’extrémité de la plaque mais à environ $\lambda/3$ ce qui correspond aux résultats obtenus sur la pointe d’acier. Ce modèle explique bien que la diffraction de l’extrémité de la pointe est à l’origine de la variation de la taille de la zone chauffée en fonction de la longueur d’onde.

III.4.3 Simulation FDTD

Nous avons voulu vérifier s’il est possible de prédire la taille de la zone chauffée tel qu’on a pu la mesurer dans la partie III.3. Nous avons donc considéré dans l’espace de modélisation une pointe similaire à celle utilisée dans les expériences ($R = 55 \text{ nm}$ $\gamma = 10^\circ$), prenant en compte les indices optiques de l’aluminium et du fer. Le calcul de la divergence du vecteur de Poynting a permis d’obtenir les cartes 3D d’absorption $\mathcal{A}_{i,j,k}$ présentées par la suite [61]. L’énergie absorbée dans chaque cellule est normée par rapport à une densité de puissance incidente de 1 W/m^2 . Pour tenir compte de la pénétration de l’absorption optique sur plusieurs nanomètres d’épaisseur, les cartes sont présentées en pixels semi-transparent.

Polarisation Axiale

Pour l’aluminium en polarisation axiale, des cartes d’absorption sont présentées pour $\lambda = 355 \text{ nm}$ et pour $\lambda = 1200 \text{ nm}$ en FIG. III.17. On observe bien une oscillation de l’absorption avec une période égale à λ comme prédit par la théorie de la diffraction rigoureuse en partie III.4.2. Les mêmes cartes ont été représentées pour l’acier en figure III.18. On constate que la propriété d’oscillation de l’absorption est à peu près la même si la valeur de l’absorption est quelque peu différente.

Pour évaluer l’augmentation de température le long de l’axe de la pointe, des profils de la

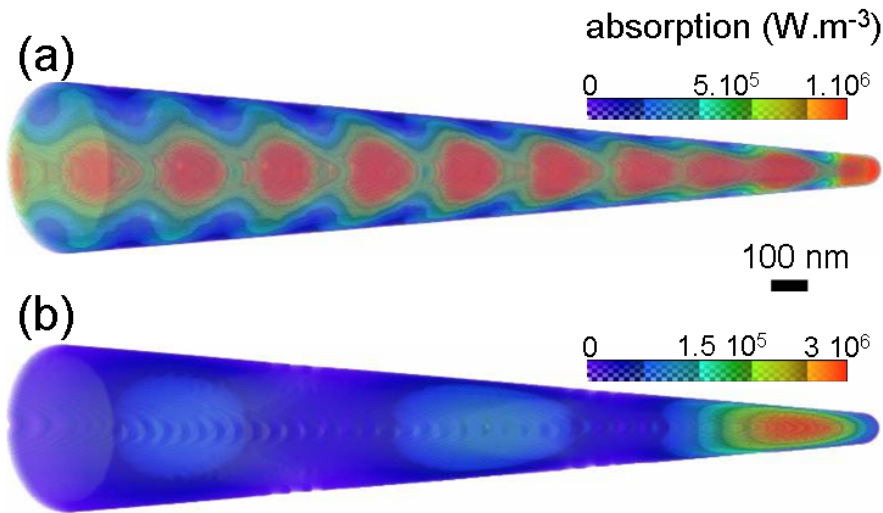


FIGURE III.17 – Carte d'absorption 3D $A_{i,j,k}$ calculée en FDTD pour une pointe d'aluminium en polarisation axiale pour (a) $\lambda = 360$ nm et (b) $\lambda = 1200$ nm. La barre de couleur est en W/m^3 et correspond à la proportion d'énergie absorbée pour une intensité incidente de $1 W/m^2$

densité d'absorption le long de l'axe de la pointe ont été représentés en FIG. III.19. Ceux-ci ont été obtenus en intégrant l'énergie absorbée dans chaque tranche transversale de la pointe et en divisant par le volume de la tranche. Seule l'extrémité de la pointe est chauffée et à quelques μm de l'extrémité de la pointe, la densité d'énergie absorbée tend rapidement vers zéro. Cela signifie que la température de l'extrémité de la pointe décroît rapidement expliquant pourquoi en FIG. III.8 (a) il n'y a pas d'émission d'ions observable quelques nanosecondes après le pic d'émission maximum. De plus, le premier maximum d'absorption est situé à environ $\lambda/4$ de l'extrémité de la pointe comme le montre la FIG. III.19 pour les plus grandes longueurs d'onde. Ce résultat est consistant avec la durée élevée du front de montée observée en FIG. III.8 (b). Pour les longueurs d'onde les plus courtes $\lambda = 515$ nm et $\lambda = 360$ nm, l'excitation laser est proche de la résonance plasmon de surface et, comme calculé par Novotny *et al*[50], le premier maximum d'absorption est localisé très près de l'extrémité de la pointe (comme montré dans l'encart de la FIG. III.19 pour $\lambda = 515$ nm et $\lambda = 360$ nm ; le premier pic est localisé à 20 nm de l'extrémité de la pointe).

Polarisation Transverse

Les cartes d'absorption calculées en polarisation transverse pour $\lambda = 360$ nm (FIG. III.20(a)) et $\lambda = 1200$ nm (FIG. III.20(b)) montrent que dans cette configuration, l'absorption du manche de la pointe devient élevée et qu'il n'y a plus d'oscillation de l'absorption le long de la pointe contrairement à ce que on observe en polarisation axiale. Pour $\lambda = 360$ nm, une flèche rouge indique l'absorption résonnante à l'extrémité de la pointe(III.20(a)). En fait, cet effet apparaît lorsque le rapport entre $R/\lambda \approx 1/2\pi$ comme montré en partie III.1.

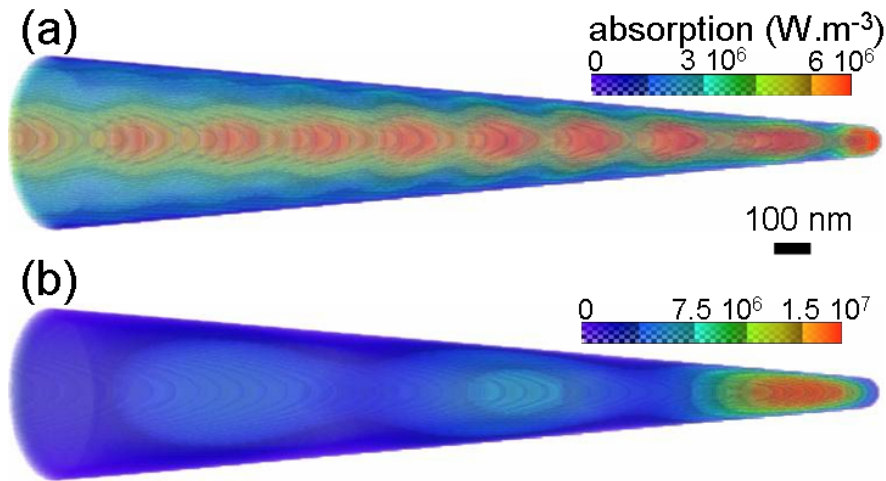


FIGURE III.18 – Carte d'absorption 3D $\mathcal{A}_{i,j,k \parallel}$ calculée en FDTD pour une pointe d'acier en polarisation axiale pour (a) $\lambda = 360 \text{ nm}$ et (b) $\lambda = 1200 \text{ nm}$. La barre de couleur est en W/m^3 et correspond à la proportion d'énergie absorbée pour une intensité incidente de $1 \text{ W}/\text{m}^2$

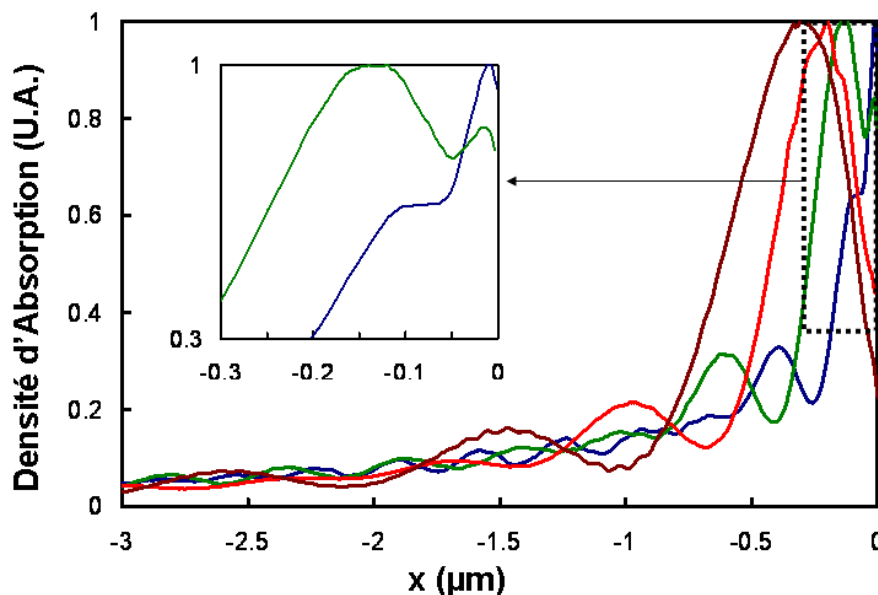


FIGURE III.19 – Profil d'absorption d'une pointe d'aluminium en polarisation axiale pour $\lambda = 360 \text{ nm}$ en bleu, $\lambda = 515 \text{ nm}$ en vert, $\lambda = 800 \text{ nm}$ en rouge, $\lambda = 1200 \text{ nm}$ marron. En encart, un agrandissement du profil près de l'extrémité de la pointe pour $\lambda = 360 \text{ nm}$ en bleu, $\lambda = 515 \text{ nm}$ en vert.

Le profil de densité d'absorption, montré en FIG. III.20(c), possède deux contributions. Une contribution étroite localisée sur la "nanoparticule" qui termine la pointe et une large induite par l'absorption importante du manche de la pointe (largeur $> 1 \mu\text{m}$). La contribution du manche augmente avec la longueur d'onde tandis que l'amplitude de la contribution de la nanoparticule décroît. Il en résulte que pour les plus grandes longueurs d'onde, la température de l'extrémité de la pointe et par conséquent, la vitesse d'évaporation restent significatives pour des temps longs ($> 10 \text{ ns}$) après l'impulsion laser. Inversement, pour les plus courtes longueurs d'onde, la vitesse d'évaporation décroît rapidement (voir FIG. III.10). Néanmoins,

contrairement au cas axial, 10 ns après l'impulsion laser, il y a toujours émission d'ions à cause de la forte absorption du manche de la pointe. Ainsi, la dépendance de la vitesse d'évaporation en fonction de la longueur d'onde est bien expliquée par ces calculs de l'absorption.

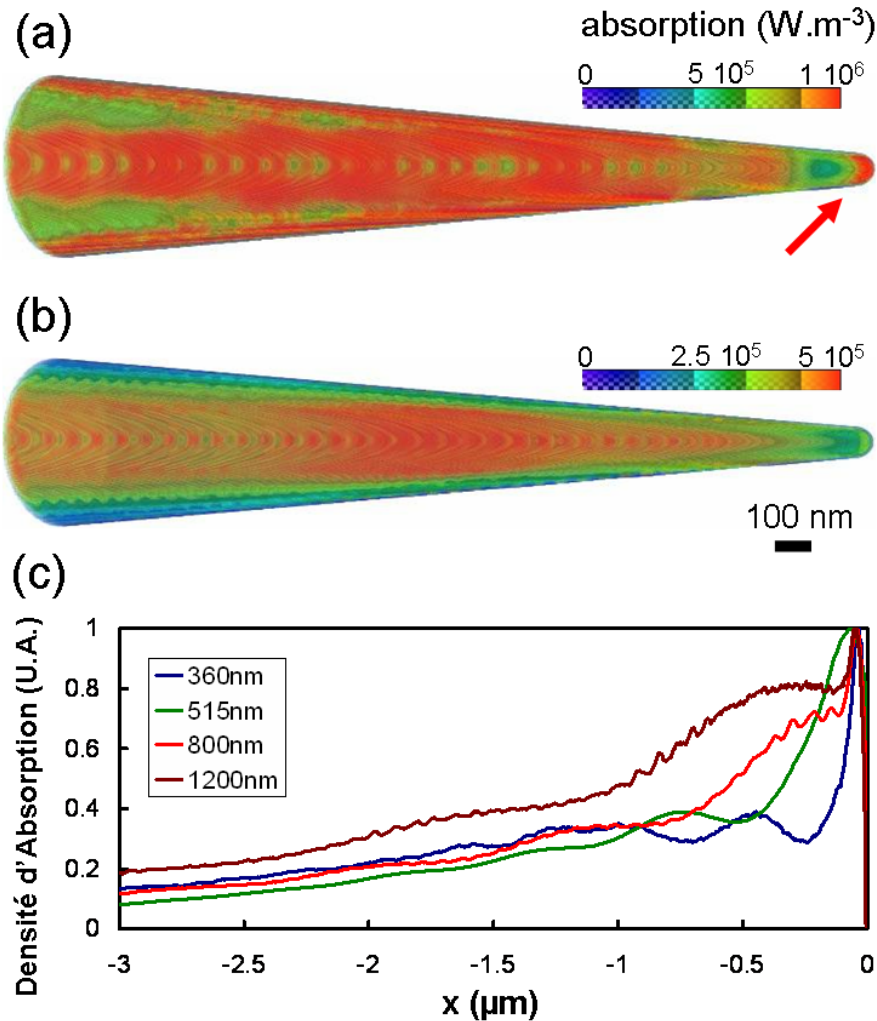


FIGURE III.20 – Carte d'absorption 3D $\mathcal{A}_{i,j,k \perp}$ calculée en FDTD pour une pointe d'aluminium en polarisation transverse pour (a) $\lambda = 360 \text{ nm}$ et (b) $\lambda = 1200 \text{ nm}$. La barre de couleur est en (W/m^3) et correspond à la proportion d'énergie absorbée pour une intensité incidente de $1 \text{ W}/\text{m}^2$. En (c), profil d'absorption d'une pointe d'aluminium en polarisation transverse.

III.4.4 Comparaison aux modèles analytiques

Les résultats obtenus par la modélisation numérique peuvent être interprétés à la lumière des différents modèles développés en partie III.2.1 III.4.2 III.2.2. Pour montrer cela, nous avons calculé à partir des profils de densité d'absorption obtenus en FIG. III.19 et III.20 les profils d'efficacité d'absorption pour $\lambda = 1200 \text{ nm}$ en FIG. III.21 et $\lambda = 360 \text{ nm}$ en FIG. III.22 .

Pour $\lambda = 1200 \text{ nm}$, on remarque que en polarisation transverse, l'efficacité d'absorption calculée par le modèle numérique suit très bien le profil issu du modèle analytique développé

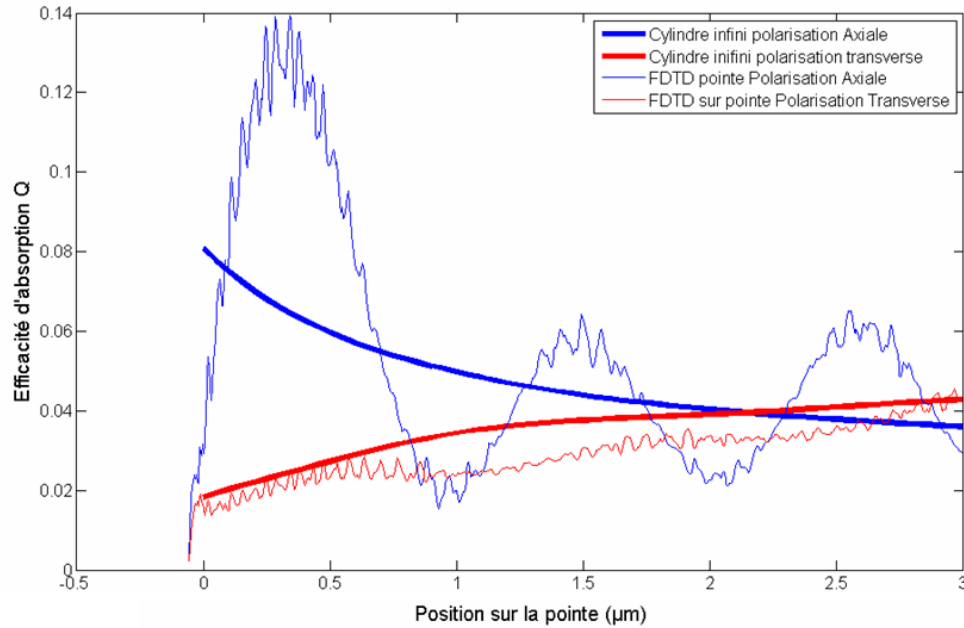


FIGURE III.21 – Comparaison de l'efficacité d'absorption calculée sur une pointe ($R = 55 \text{ nm}$ et $\gamma = 10^\circ$) en FDTD et par le modèle du cylindre infini pour $\lambda = 1200 \text{ nm}$.

en partie III.4.1 sans aucun ajustement. Dans ce cas uniquement le *manche* de la pointe est responsable de son chauffage. À la même longueur d'onde mais en polarisation axiale, en moyenne, le profil numérique suit le profil du modèle du cylindre infini, mais la rupture nette du milieu provoque une oscillation de l'absorption prévue par la théorie rigoureuse de la diffraction. Dans les deux cas, l'absorption de l'extrémité de la pointe est négligeable, comme prédit par la théorie de Mie (partie III.2.2).

À 360 nm les mêmes observations peuvent être faites, mis à part que ici la contribution de la nanoparticule terminant la pointe augmente fortement l'absorption. Cette contribution de l'absorption de la nanoparticule est prise en compte par la théorie de Mie (voir partie III.2.2) et donne une bonne estimation de la valeur de l'efficacité d'absorption de l'extrémité de la pointe.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'efficacité d'absorption ainsi que la taille de zone chauffée dépendent de la longueur d'onde et de la polarisation du laser. Ainsi il est possible d'améliorer grandement le résultat des analyses en jouant sur ces deux paramètres.

Nous avons aussi étudié les propriétés d'absorption de la pointe en considérant trois effets : la diffraction due à la taille sub-longueur d'onde du manche constituant la pointe (modèle du cylindre infini), la diffraction produite par l'extrémité de la pointe (modèle de la diffraction

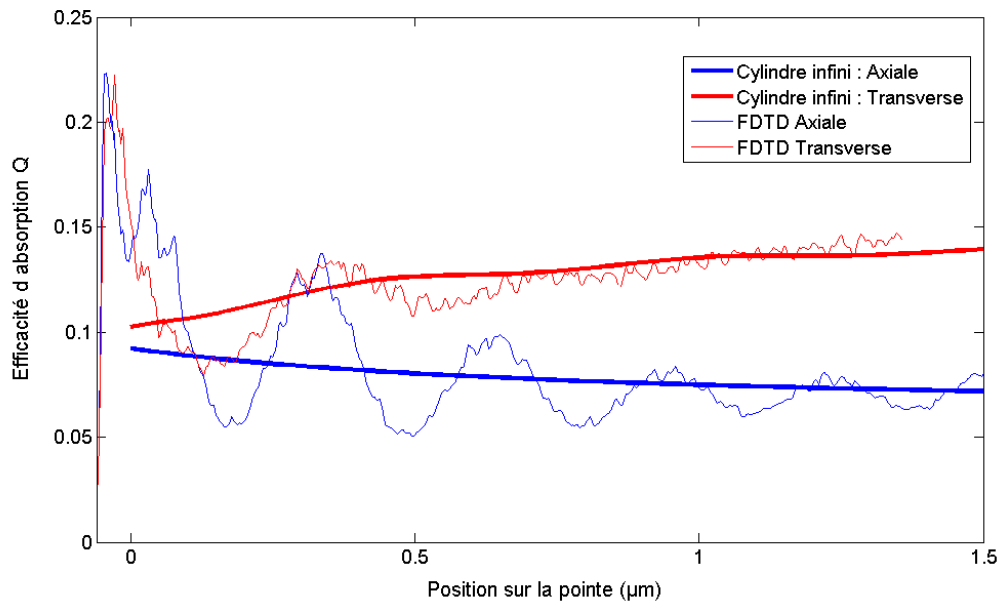


FIGURE III.22 – Comparaison de l'efficacité d'absorption calculée sur une pointe ($R = 55 \text{ nm}$ et $\gamma = 10^\circ$) en FDTD et par le modèle du cylindre infini pour $\lambda = 360 \text{ nm}$.

rigoureuse) ainsi que l'absorption de la nanoparticule constituant l'extrémité de la pointe (modèle de Mie). Ces deux derniers effets sont de première importance et permettent de localiser fortement l'absorption à l'extrémité de la pointe.

Cette localisation, déduite comme cause du refroidissement ultrarapide de la pointe et simulée numériquement par FDTD, a été observée en MEB sur une pointe d'acier après son analyse en La-APT (voir FIG. III.23). En effet on remarque un contraste sur la pointe en **(b)** qui correspond exactement à la taille de la zone d'absorption calculée pour cette géométrie **(a)**. Ce contraste est probablement dû à l'oxydation préférentielle des zones plus chaudes de la pointe par les gaz résiduels.

En conclusion, nous avons une bonne vision des phénomènes qui influence l'absorption d'une pointe nanométrique. Cependant il reste à développer un modèle qui relie les cartes d'absorption obtenues aux spectres de masse ou de temps de vol observés en sonde atomique. Ce modèle devra être tridimensionnel pour pouvoir expliquer l'évaporation non homogène mise en évidence au cours de certaines expériences : Sha *et al* ont pu observer que l'évaporation de la pointe n'est pas toujours homogène entre le coté exposé à l'irradiation laser et le coté à l'ombre comme présenté dans la FIG. III.24) [63].

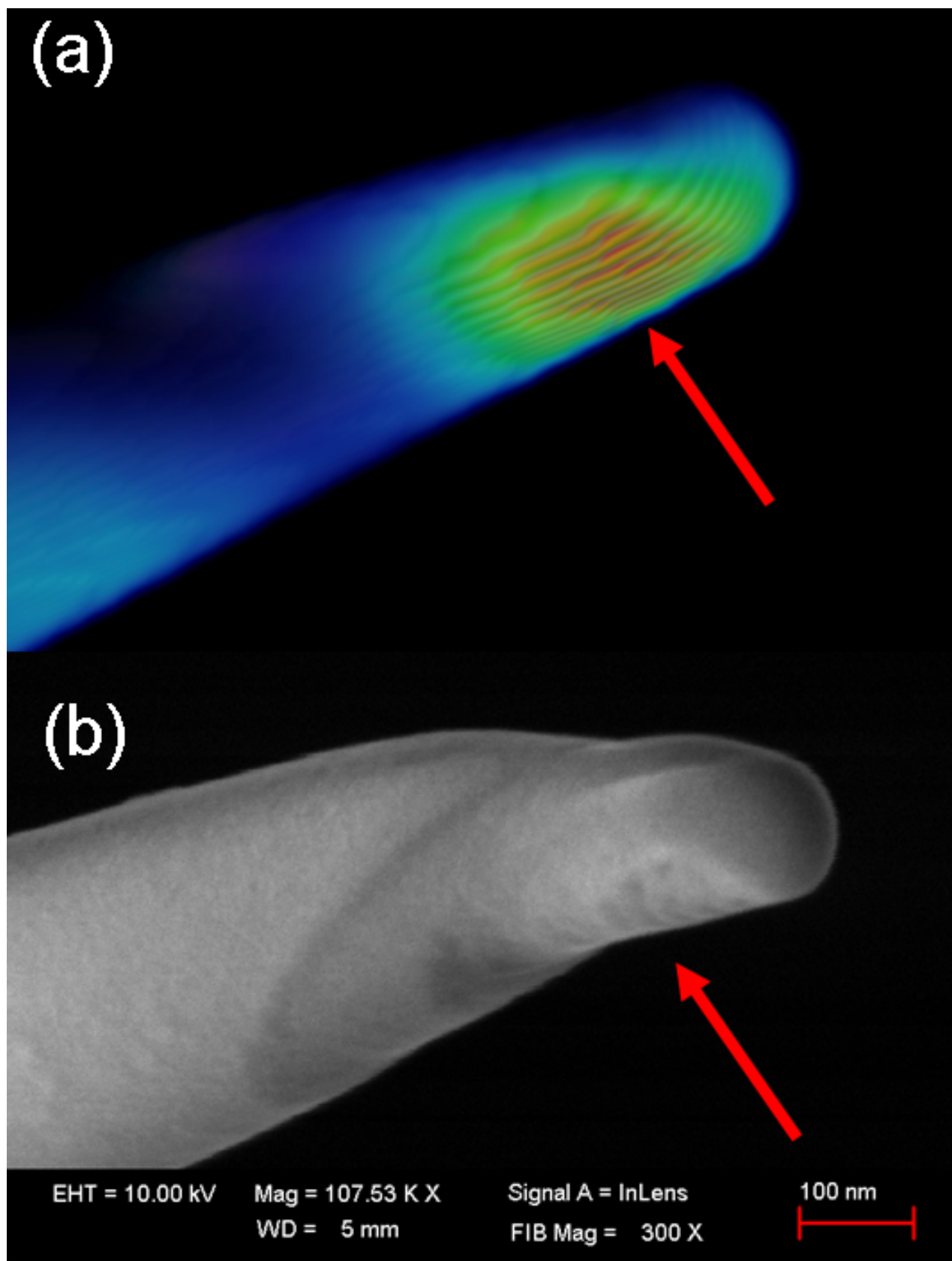


FIGURE III.23 – *a* Carte d'absorption calculée en FDTD pour une pointe d'acier ($R = 55$ nm, $\alpha = 5^\circ$) *b* Image en microscopie électronique à balayage d'une pointe d'acier après analyse en sonde atomique laser. Remerciement à A. Etienne pour l'image MEB

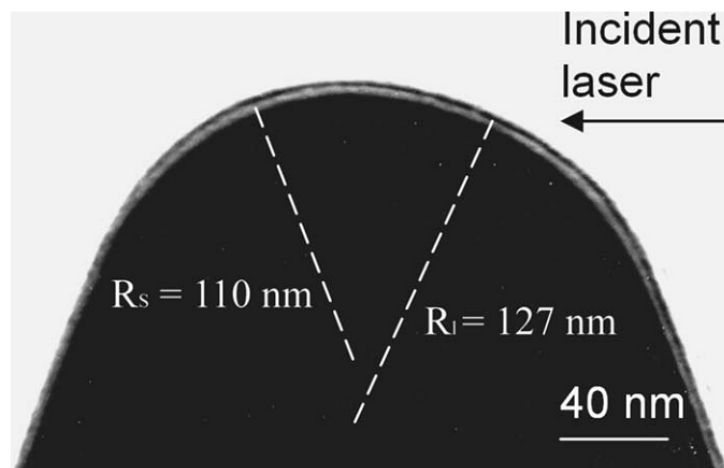


FIGURE III.24 – Image MET d'une pointe d'acier 304 après analyse en La-APT montrant une dissymétrie entre le côté exposé aux impulsions laser et le côté à "l'ombre" (issu de [63])

Chapitre IV

Modélisation de la réponse thermique d'une pointe nanométrique

Le chapitre précédent nous a permis de montrer que l'absorption de l'onde lumineuse par une pointe de dimensions inférieures à la longueur d'onde n'est pas homogène. Cela remet en cause une partie des études qui visaient à calculer la température et la dilatation d'une pointe soumise à un éclairage laser. En effet dans un certain nombre de travaux, les différents phénomènes de diffraction ne sont pas pris en compte [64, 65]. Dans d'autres cas, les phénomènes de diffraction ont été approximés au cas du cylindre de rayon $R \ll \lambda$ [7, 36, 33]. Dans la travaux de Liu[33], la taille de la zone chauffée est fixée arbitrairement à 5 μm pour un éclairage sur la pointe d'environ 100 μm .

De plus, l'hypothèse du chauffage homogène de chaque section de pointe n'est pas toujours valable[34]. Malgré la diffraction, le flux d'énergie au travers de la surface de la pointe est loin d'être homogène, même pour un cylindre de rayon très petit. En considérant une pointe de très petite taille, on peut justifier un chauffage homogène en tenant compte de l'effet de peau anormal, mais celui-ci s'avère quasiment négligeable pour les métaux autres que les métaux nobles [66]. Ainsi, l'absence de symétrie du chauffage de la pointe impose de considérer un modèle tridimensionnel. C'est pourquoi dans ce chapitre, la mise en œuvre d'un modèle thermique, utilisant les cartes d'absorption de la section II.3, est présenté. Ce modèle prend en compte les propriétés d'absorption de la pointe, injectées directement dans un modèle thermique.

Dans la première partie de ce chapitre, les travaux de modélisation de la réponse thermique d'un film mince métallique sont présentés et étendus au cas d'une pointe nanométrique.

Dans une seconde partie, nous comparerons les résultats obtenus en La-APT avec les prédictions données par le modèle.

IV.1 Introduction : Interaction laser-métal en régime ultra-rapide

Pour rendre compte de l’interaction entre un matériau et une source laser ultra brève, nous allons comparer à l’autre cas extrême, c’est à dire avec une source lumineuse continue. Ce cas correspond au cas développé en optique classique et peut s’appliquer au cas d’impulsion lumineuse plus longue que la ns. En effet, dans le cas d’un éclairage par une source continue, l’excitation est faible, et le temps qui s’écoule entre deux interactions locales est beaucoup plus long que le temps de relaxation par collision électron-électron ou collision électron-phonon [67]. Par conséquent, les électrons et le réseau cristallin sont en équilibre thermique, et la diffusion de la chaleur dans le matériau se fait de manière classique selon une loi de Fourier. Lorsque l’on utilise une impulsion ultracourte, la densité locale d’interactions augmente fortement. Par exemple, considérant une absorption totale, une impulsion de 1 ps de $1 \mu J$ dépose une densité d’énergie 10^6 fois plus élevée que ce qui est stocké par picoseconde par une source continue de 1 W. La conséquence concernant la densité locale d’électrons est énorme. Pour voir cela, estimons le nombre d’électrons excités par atome. Pour un matériau métallique, l’absorption totale d’une impulsion de 1 ps d’énergie $1 \mu J$ et de longueur d’onde 800 nm, focalisé sur $100 \mu m^2$ conduit à une absorption d’environ 50 photons par atome tandis que dans les mêmes conditions la source continue de 1 W conduit à l’absorption de 5×10^{-6} photons par picoseconde et par atome. Ainsi, intuitivement, on se rend bien compte qu’il existe, dans les courtes échelles temporelles qui suivent l’irradiation laser, une température collective des électrons bien différentes de la température du réseau cristallin. Celle-ci évolue d’abord par collision électron-électron.

Pour des impulsions laser subpicoseconde, il y a 3 intervalles de temps à distinguer, comme décrit dans la FIG. IV.1 : le transport balistique des électrons hors-équilibre qui se thermalisent par interaction électron-électron à $t = \tau_{th}$ (FIG. IV.1 (a)) ; ensuite la diffusion des électrons *chauds* qui finissent par se relaxer sur le réseau à $t = \tau_{e-ph}$ (FIG. IV.1 (b)) ; et, finalement, la diffusion de la chaleur classique, avec le système électronique et le réseau à même température (FIG. IV.1 (c)). Ces trois étapes sont décrites par la suite, ainsi que les considérations qui nous ont permis d’élaborer un modèle thermique de chauffage d’une pointe nanométrique.

IV.2 Transport balistique

IV.2.1 Description du phénomène de transport balistique

Tout d’abord, juste après l’excitation, les électrons sont dans un état fortement hors équilibre (voir FIG. IV.1 (a)) [68, 69] et ont un mouvement dit balistique dans l’échantillon avec

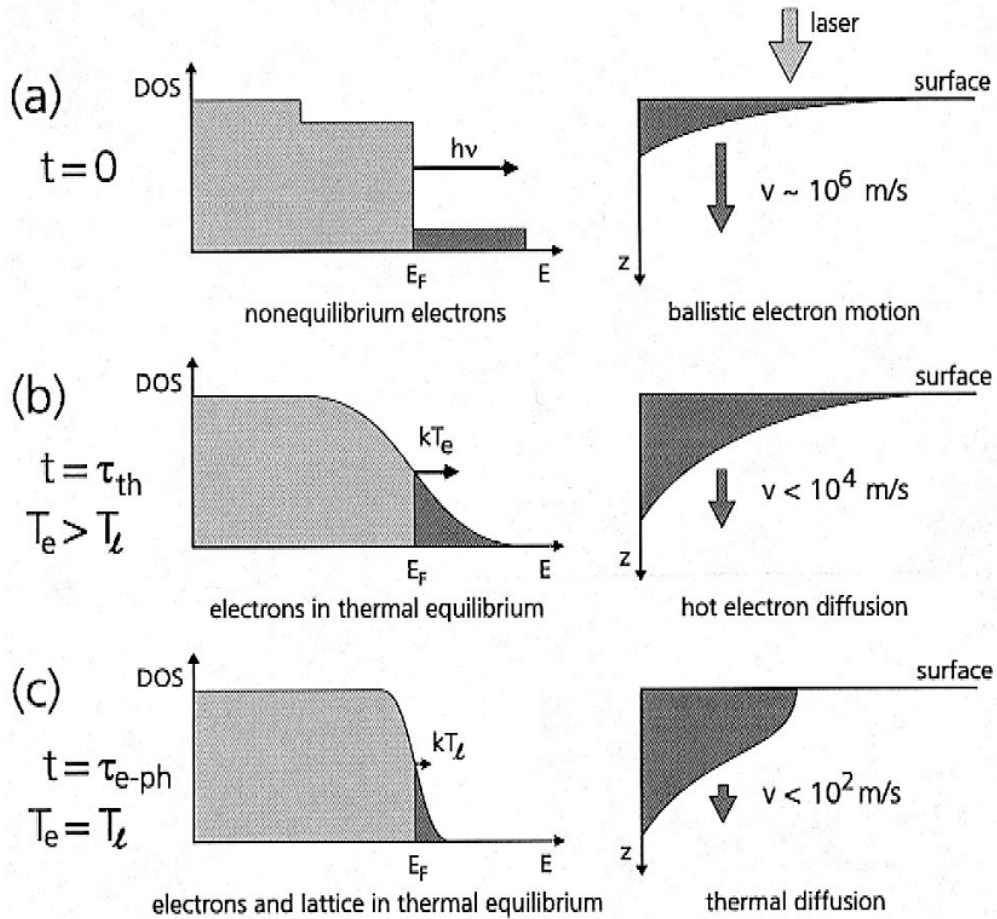


FIGURE IV.1 – Les trois phases de relaxation pour des électrons excités optiquement dans un métal. (a) L'absorption des photons dans la profondeur de pénétration optique à $t=0$ génère des électrons hors équilibre [68] qui se déplacent avec une vitesse balistique en profondeur dans le matériau. (b) À $t = \tau_{th}$, les électrons ont atteint un état d'équilibre par collisions électron-électron formant une distribution de Fermi avec une température électronique T_e bien définie. À ce moment, le transport d'énergie dans le volume se fait par diffusion au sein du gaz d'électrons. (c) À $t = \tau_{e-ph}$, par couplage électron-phonon, les électrons se relaxent sur le réseau, pour atteindre l'équilibre entre la température électronique et la température du réseau. Le transport d'énergie a dorénavant lieu par diffusion thermique classique. (repris de [66])

des vitesses proches de la vitesse de Fermi ($\approx 10^6$ m/s) [70] jusqu'à entrer en collision avec d'autres électrons autour du niveau de Fermi. Cette interaction en plus de limiter le déplacement balistique permet à la distribution des électrons de se relaxer, pour tendre vers une distribution de Fermi-Dirac. Ainsi à $t = \tau_{th}$, l'équilibre thermique au sein des électrons est atteint (pour l'or $\tau_{th} \approx 1$ ps [68]). Il est possible de mesurer en moyenne sur quelle distance peuvent se déplacer les électrons hors équilibre [71]. Par exemple, pour l'or, la profondeur de pénétration (ou portée) des électrons *balistiques* s_{bal} a été évaluée expérimentalement à ≈ 100 nm à température ambiante [72]. Mesure en très bon accord avec la valeur à l'équilibre du libre parcours moyen des électrons pour l'or $lpm(or) = 117$ nm, donnée par l'équation [22, 66] :

$$lpm = 3 \frac{K}{C_l c_l} \quad (IV.1)$$

où

- K est la conductivité thermique
- C_l est la capacité thermique du réseau cristallin
- c_l est la vitesse des phonons longitudinaux

Des valeurs similaires sont obtenues pour tous les métaux s/p¹, par exemple $lpm(Cu) = 70$ nm, $lpm(Ag) = 142$ nm, $lpm(Al) = 46$ nm. Pour les métaux de bande d², on peut calculer aussi le lpm qui s'avère ici beaucoup plus petit que pour les métaux s/p ($lpm(Ni) = 11$ nm, $lpm(Cr) = 14$ nm, $lpm(Mo) = 20$ nm), des valeurs du même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration optique. Les mesures de pénétration balistique sont effectuées sur des films minces par des mesures du type pompe-sonde, un coté du film est éclairé par la pompe et l'autre coté est sondé [70]. Dans ce type de mesure, lorsque la profondeur de pénétration balistique est de l'ordre de la profondeur de pénétration optique, il n'est pas possible de discriminer l'un de l'autre. Par la suite nous utiliserons donc comme profondeur de pénétration balistique la valeur lpm .

Dans de nombreux travaux étudiant les propriétés de films minces après une irradiation par une impulsion ultra-brève, le transport balistique de l'énergie a été pris en compte simplement en rajoutant au terme de pénétration optique s_{opt} , un terme de pénétration balistique s_{bal} [73, 74, 66, 75]. De cette façon, la densité d'énergie dS , gagnée par le système dans une tranche d'épaisseur dz du film, est répartie en fonction de la profondeur z selon l'équation :

$$dS(z) = \frac{E_{laser}}{s_{opt} + s_{bal}} \cdot \exp\left(\frac{-z}{s_{opt} + s_{bal}}\right) dz \quad (IV.2)$$

où E_{laser} l'énergie déposée sur une unité de surface du matériau.

Bien sur, cette hypothèse est très simplificatrice. Pour être plus rigoureux, il faut considérer la fonction de distribution des électrons autour du niveau de Fermi, $f(\zeta, t)$, c'est à dire la

1. c'est à dire ayant une bande d remplie d'électrons de valence et des électrons de conduction situé dans la bande s ou p
 2. c'est à dire possédant des électrons de conduction dans la bande d

probabilité d'occupation d'un niveau électronique d'énergie ζ au temps t . Quand f peut être décrite comme une fonction de Fermi-Dirac, on peut indifféremment utiliser la température électronique, T_e . Lors de l'interaction avec la lumière incidente, la fonction de distribution est fortement modifiée et ne peut plus être décrite par une fonction de Fermi-Dirac (voir FIG. IV.1(a)). Alors il faut prendre en compte la modification de la distribution de densité d'états des électrons au cours de l'irradiation laser (comme schématisé FIG. IV.1 (a)) puis son évolution qui est gouverné par une équation de transport de Boltzmann. Divers auteurs ont développé cette équation [76, 77, 78, 79] pour aboutir à des résultats qui au final s'avèrent très proche de l'équation phénoménologique décrite plus tôt (equ. IV.2).

IV.2.2 Le transport balistique dans une pointe nanométrique

Pour tenir compte les effets de transport balistique dans le cas d'une pointe nanométrique, les cartes d'absorption $\mathcal{A}_{i,j,k}$ calculées à partir du modèle FDTD (voir partie II.3) ont été modifiées en s'inspirant de ce qui a été fait dans les films minces métallique. Il faut bien noter que dans ce cas, l'énergie absorbée par la surface du matériaux est répartie en profondeur par l'équation IV.2. Cependant quelques raffinements ont été apportés. Tout d'abord, les cartes d'absorptions tiennent compte de la profondeur de pénétration optique; il reste à ajouter la profondeur de pénétration balistique. Ensuite, l'énergie doit être répartie dans le volume tridimensionnel d'une structure nanométrique (la pointe). En faisant l'hypothèse que le transport d'énergie par les électrons balistiques est isotrope et que les électrons balistiques n'interagissent pas avec la surface de la pointe, on peut exprimer le transport balistique par le produit de convolution de l'énergie absorbée par la pointe avec la probabilité de trouver un électron balistique à la position \vec{r} :

$$P_{bal}(\vec{r}) = e^{-\frac{\|\vec{r}\|}{s_{bal}}} \quad (\text{IV.3})$$

Ainsi à la position \vec{r} la quantité d'énergie gagnée par le système $\mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r})$ par l'absorption du champ optique à la position \vec{r}_i est :

$$\mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r}) = C_{\vec{r}_i} \times (\mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs} \otimes P_{bal})(\vec{r}) = C_{\vec{r}_i} \times \sum_{\vec{r}'} \mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs}(\vec{r}') e^{-\frac{\|\vec{r}' - \vec{r}\|}{s_{bal}}} \quad (\text{IV.4})$$

où

- \vec{r}' correspond à l'ensemble des positions accessibles appartenant à la pointe.
- $\mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs}(\vec{r}) = \mathcal{A}_{\vec{r}_i} \times \delta_{\vec{r}_i}(\vec{r})$ est la distribution dans le volume de la pointe de l'énergie absorbée par l'élément de volume situé en \vec{r}_i . $\mathcal{A}_{\vec{r}_i}$ est un scalaire représentant la quantité d'énergie absorbée en \vec{r}_i et $\delta_{\vec{r}_i}$ et le pic de Dirac centré sur la position \vec{r}_i (voir IV.2 (a)).
- $C_{\vec{r}_i}$ est un facteur de normalisation calculé de façon à conserver la quantité d'énergie absorbée par l'ensemble du système. C'est à dire que la quantité d'énergie absorbée en

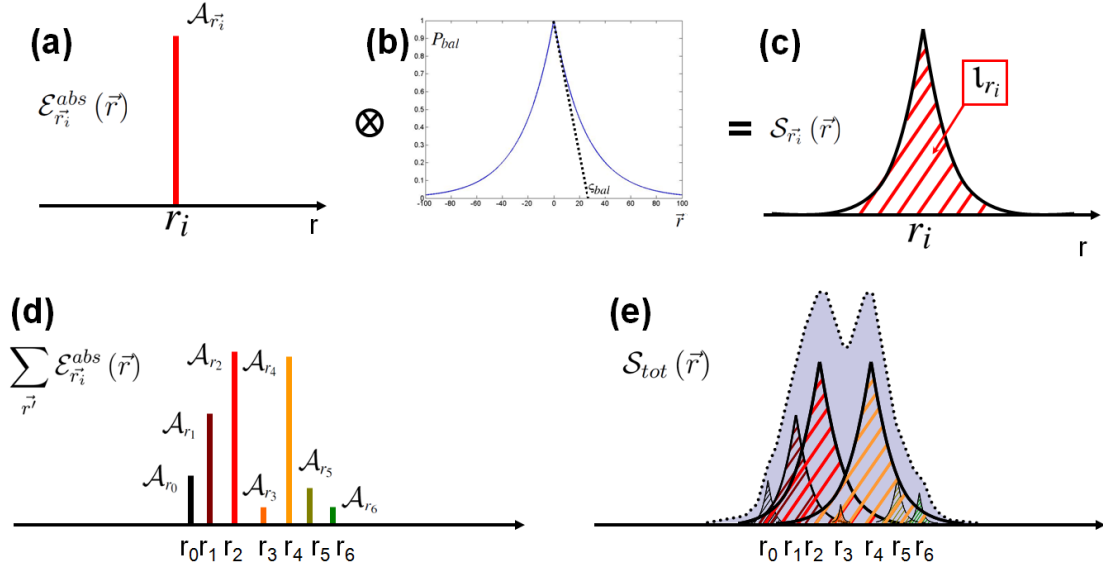


FIGURE IV.2 – Schéma explicatif de la prise en compte des effets balistiques.

En (a), la densité d'énergie $\mathcal{A}_{\vec{r}_i}$ absorbée en \vec{r}_i , est assimilée dans l'espace à la distribution $\mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs}(\vec{r})$, correspondant à un pic de Dirac de hauteur $\mathcal{A}_{\vec{r}_i}$ centré en \vec{r}_i

La prise en compte des effets balistiques revient au produit de convolution de cette distribution avec la fonction $P_{bal}(\vec{r})$ représenté en (b). Cette fonction équivaut à la probabilité de trouver des électrons hors équilibre à la distance \vec{r} de leurs lieux de génération. Le résultat de ce produit de convolution est égal à $\mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r})$ présenté en (c), fonction dont l'intégrale est égale à $\mathcal{A}_{\vec{r}_i}$

Cette procédure est appliquée à l'ensemble des N volumes élémentaires constituants (d), et finalement la carte de gain d'énergie du système est égale à $\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$, correspondant à la somme des N fonctions $\mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r})$ ((e)).

\vec{r}_i par l'unité de volume soit égale à l'énergie gagnée par le système une fois répartie par le transport balistique :

$$\mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs}(\vec{r} = \vec{r}_i) = \sum_{\vec{r}} \mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r})$$

Soit

$$C_{\vec{r}_i} = \mathcal{A}_{\vec{r}_i} / \sum_{\vec{r}} \left\{ \sum_{\vec{r}'} \mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs}(\vec{r}') e^{-\frac{\|\vec{r}' - \vec{r}\|}{s_{bal}}} \right\} \quad (\text{IV.5})$$

Ce produit de convolution est présenté de façon schématique en IV.2. On peut noter que l'intégrale de $\mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r})$ représentée en (c) en hachurée est bien égale à $\mathcal{A}_{\vec{r}_i}$, l'énergie apportée en \vec{r}_i est bien conservée par cette opération.

Finalement, la carte de gain d'énergie du système est obtenue en sommant $\mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r})$ sur toutes les éléments de volumes aux positions \vec{r}_i :

$$\mathcal{S}_{tot}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}_i} \mathcal{S}_{\vec{r}_i}(\vec{r}) \quad (\text{IV.6})$$

De façon schématique, $\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$ est présenté en FIG. IV.2 (e), correspondant à la somme des différents produits de convolution des distributions $\mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs}(\vec{r})$ montrées en (d) avec la fonction

$P_{bal}(\vec{r})$.

On peut appliquer cette méthode pour transformer les cartes d'absorption du champ optique incident obtenues en FDTD en carte de gain d'énergie du système tenant compte du transport balistique lors des tous premiers instants de l'éclairement. La procédure est la même que celle présentée schématiquement dans la FIG. IV.2 sauf que les calculs sont à effectuer dans les trois dimensions de l'espace uniquement pour les volumes élémentaires appartenant à la pointe. Cette procédure a été mise en œuvre sous une interface développée dans l'environnement *Matlab* via l'appel d'une routine développée en *C*. Les différentes étapes sont présentés en FIG. IV.3. Un volume élémentaire est sélectionnés sur la carte d'absorption en FIG. IV.3 (a) et donne la distribution $\mathcal{E}_{\vec{r}_i}^{abs}(\vec{r})$ montrée en FIG. IV.3 (b). On observe en FIG. IV.3 (c) le résultat du produit de convolution. Au final, en appliquant la procédure pour chacun des volumes élémentaires constituant la pointe, et en sommant, on obtient une carte de gain d'énergie du système $\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$ telle que présentée en FIG. IV.3 (d).

Le résultat présenté en FIG. IV.4 (b) a été obtenu sur une pointe d'aluminium en appliquant un transport balistique de $\varsigma_{bal} = 46$ nm. Avec cette valeur de ς_{bal} , on conserve une taille de zone chauffée à la surface du même ordre de grandeur ainsi que les oscillations sur le *manche* de la pointe (voir encadré de la figure FIG. IV.3 (d)). Par contre, on apprend que dans ce cas l'énergie pénètre très vite (c'est à dire dans une gamme de temps de l'ordre de $\tau_{th} \approx 1$ ps) à l'intérieur du volume de la pointe. Au final, les cartes de gain d'énergie du système $\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$, ainsi obtenues, sont utilisées dans la partie suivante en tant que terme source d'énergie du modèle de transfert thermique.

On pourrait discuter sur la valeur que devrait prendre la profondeur de pénétration balistique ς_{bal} . En effet celle-ci dépend de la fréquence à laquelle les collisions électron-électrons ont lieu mais aussi des interactions des électrons balistiques avec les défauts du matériaux. Il a par exemple été montré que ς_{bal} est fortement influencé par la température du réseau, mais aussi par l'énergie des porteurs balistiques créé, donc par la longueur d'onde du laser utilisé [78, 80, 81]. Aussi parmi les défauts qui vont réduire la profondeur de pénétration balistique, on peut citer les surfaces du système irradié. Ainsi pour des films minces, la profondeur de pénétration de l'énergie est limité par l'épaisseur du film [74, 66], le même effet est observé pour des nanoparticules [82]. Dans le cas d'une pointe, la géométrie est loin d'être isotrope, mais on peut considérer que imposer une limite supérieure à ς_{bal} de l'ordre de grandeur du rayon de courbure ($R \approx 50$ nm) de la pointe n'est pas une mauvaise approximation.

Dernier point de discussion possible qui a totalement été omis dans notre étude, la direction du transport balistique des électrons. On a considéré en effet que celui-ci était isotrope sans autre interaction avec les surfaces que de stopper le déplacement des électrons. Il a été observé que sur des monocristaux à très basse température, le transport suit des directions cristallographiques particulières [83].

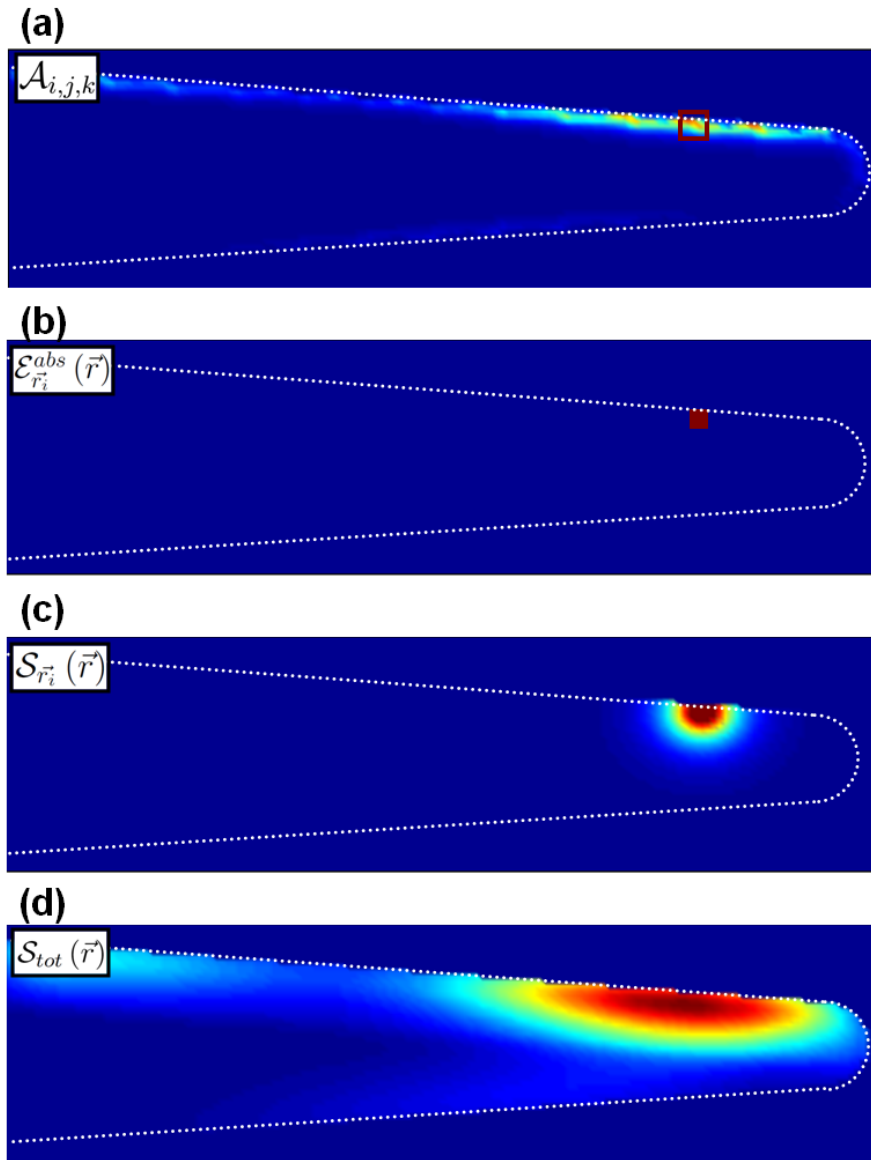


FIGURE IV.3 – Prise en compte des effets balistiques dans une pointe. En raison du caractère tridimensionnel des cartes utilisées pour les calculs, uniquement des coupes longitudinales sont présentées. L'incidence du laser se fait par le haut des images.

On extrait d'une carte d'absorption du champ optique incident par la pointe ((a) obtenue par FDTD voir en partie II.3) l'énergie absorbée \mathcal{A}_{r_0} par un volume élémentaire de la pointe situé à la position \vec{r}_0 .

On assimile cette énergie absorbée à la distribution $\mathcal{E}_{r_0}^{abs}(\vec{r}) = \mathcal{A}_{r_0} \times \delta_{r_0}(\vec{r})$ représentée en (b) Pour prendre en compte le transport balistique de l'énergie absorbée par le déplacement des électrons hors équilibre, on effectue le produit de convolution tridimensionnel de $\mathcal{E}_{r_i}^{abs}(\vec{r})$ avec la fonction $P_{bal}(\vec{r})$ (voir équation IV.4), on ne sommant que sur les volumes situés aux positions \vec{r}' appartenant à la pointe. L'énergie absorbée en \vec{r}_i est ainsi répartie sur un volume plus grand défini par la fonction $\mathcal{S}_{r_i}(\vec{r})$ décrite en (c)

En répétant cette opération pour chacun des volumes élémentaires situés aux différentes positions \vec{r}_i appartenant à la pointe et en sommant les différentes fonctions $\mathcal{S}_{r_i}(\vec{r})$ obtenues, on obtient la carte de gain d'énergie de la pointe après transport balistique de l'énergie $\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$ décrite en (d).

IV.3 Diffusion des électrons chauds

IV.3.1 Équation hyperbolique du transfert de la chaleur

Une fois l'équilibre thermique atteint au sein des électrons (ils sont alors décrits par une statistique de Fermi-Dirac), une seconde phase de relaxation commence (FIG. IV.1 (b)). Elle est caractérisée par une température électronique initiale qui diffère fortement de la température du réseau cristallin. Les électrons chauds diffusent dans le matériau avec une vitesse considérablement plus faible ($\approx 10^4$ m/s) que le déplacement balistique ($\approx v_F \approx 10^6$ m/s) mais bien plus rapidement que la diffusion thermique classique ($v \approx 10^2$ m/s). La longueur de diffusion est gouvernée par le couplage électron-phonon qui refroidit le bain d'électrons tout en élevant la température du réseau. Dans les métaux nobles, le faible couplage conduit à une relaxation plus lente et donc à une diffusion des électrons plus lointaine que dans les métaux à bande d dans lesquelles la température électronique décroît plus rapidement, diminuant ainsi la longueur de diffusion [84]. La diffusion des électrons chauds ainsi que leurs refroidissement par couplage électron-phonon sont très bien décrits par un modèle hyperbolique à deux températures [85, 75] :

$$C_e(T_e(\vec{r}, t)) \frac{\partial T_e(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}_e(\vec{r}, t) - g \{T_e(\vec{r}, t) - T_l(\vec{r}, t)\} + S(\vec{r}, t) \quad (\text{IV.7})$$

$$C_l \frac{\partial T_l(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}_l(\vec{r}, t) + g \{T_e(\vec{r}, t) - T_l(\vec{r}, t)\} \quad (\text{IV.8})$$

avec

$$\vec{Q}_e(\vec{r}, t) = -\tau_e \frac{\partial \vec{Q}_e(\vec{r}, t)}{\partial t} - \kappa_e(T_e(\vec{r}, t), T_l(\vec{r}, t)) \vec{\nabla} T_e(\vec{r}, t) \quad (\text{IV.9})$$

où

- $T_e(\vec{r}, t)$ et $T_l(\vec{r}, t)$ sont respectivement les températures, électronique et du réseau à la position \vec{r} et à l'instant t .
- $C_e(T_e(\vec{r}, t))$ et C_l sont respectivement les capacités calorifiques du gaz d'électron et du réseau. À noter que C_l est considérée comme constante alors que $C_e(T_e(\vec{r}, t)) = C'_e \times T_e(\vec{r}, t)$ où C'_e est une constante.
- g est le terme de couplage entre la température des électrons et la température du réseau, supposé être constant. L'ordre de grandeur peut-être estimé à environ $2 \cdot 10^{16}$ WK⁻¹m⁻³ pour l'or [66]. Cependant de nombreux résultats au sein de la communauté de l'ablation tendent à montrer que ce facteur dépend de T_e [86, 87] en particulier pour T_e élevé. Étant donné que les expériences menées en sonde atomique sont au moins un ordre de grandeur au dessous du seuil d'ablation, par la suite g sera considéré comme constant.
- $\vec{Q}_e(\vec{r}, t)$ et $\vec{Q}_l(\vec{r}, t)$ sont respectivement les flux de chaleur au sein du gaz d'électron et du réseau. Dans le cas d'un métal, vu que l'essentiel du transfert thermique se fait par

les électrons, on peut négliger $\vec{Q}_l(\vec{r}, t)$. $\vec{Q}_e(\vec{r}, t)$ est exprimé dans l'équation IV.9 dans le cadre de la théorie de Cattaneo [88], qui empêche que l'information d'un changement brutal du système en un point donné soit transmis instantanément à l'ensemble du système.

- $\kappa_e(T_e(\vec{r}, t), T_l(\vec{r}, t))$ est la conductivité thermique des électrons. Son expression, qui dépend à la fois de la température du réseau et de la température électronique, sera détaillée par la suite.
- $S(\vec{r}, t)$ est le terme source, l'énergie apportée au système. Dans notre application, ce terme correspond à la densité de puissance de l'impulsion laser à l'instant t que multiplie la carte de gain d'énergie $\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$ calculée en section IV.2.2.

En principe, ici aussi, l'utilisation de l'équation de transport de Boltzmann devrait apporter un modèle bien plus sophistiqué pour décrire le refroidissement des électrons par diffusion et couplage électron-phonon [71, 68]. Il est ainsi possible de développer l'équation de transport de Boltzmann pour aboutir à une forme plus rigoureuse du modèle à deux températures [79, 76]. Cependant la comparaison avec les résultats expérimentaux montre que le modèle à deux températures est une très bonne approximation, lorsque on peut décrire l'énergie interne du système par une température³ électronique suite à la première phase de relaxation[66].

IV.3.2 Conductivité thermique électronique

La conductivité thermique à basse température est donnée dans la théorie de Sommerfeld par [22] :

$$\kappa_e(T_e(\vec{r}, t), T_l(\vec{r}, t)) = \frac{1}{3} \langle v_e \rangle^2 C_e(\vec{r}, t) \tau_{diff} \quad (\text{IV.10})$$

Où

- $\langle v_e \rangle$ est la vitesse moyenne des électrons. Pour des températures électroniques suffisamment basse, $\langle v_e \rangle$ peut être approximé à la vitesse de Fermi v_F
- $C_e = C'_e T_e(\vec{r}, t)$ la capacité thermique électronique
- τ_{diff} est le temps total de diffusion des électrons

On peut écrire le taux de diffusion des électrons $1/\tau_{diff}$ comme :

$$\frac{1}{\tau_{diff}} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-l}} \quad (\text{IV.11})$$

Où $\frac{1}{\tau_{e-e}} = A_{diff} T_e^2(\vec{r}, t)$ et $\frac{1}{\tau_{e-l}} = B_{diff} T_l(\vec{r}, t)$ sont les taux de diffusion électron-électron et électron-phonon. A_{diff} et B_{diff} sont typiquement considérées comme des constantes, pour des températures électroniques suffisamment basses $T_e < 10000$ K, ce qui sera le cas pour notre exploitation. De plus, lorsque l'excitation laser est faible (pour $T_e < 2000$ K), les interactions

3. sous entendu la distribution de l'énergie des électrons suit une statistique de Fermi-Dirac

électron-électron peuvent être négligée et la conductivité électronique se réduit à [86] :

$$\kappa_{e,1}(T_e(\vec{r}, t), T_l(\vec{r}, t)) = \kappa_{e,0} \frac{T_e(\vec{r}, t)}{T_l(\vec{r}, t)} \quad (\text{IV.12})$$

Où $\kappa_{e,0}$ est la conductivité thermique du matériau lorsque $T_e = T_l$

Pour les excitations plus fortes, on prendra en compte les interactions électron-électron. Dans ce cas la conductivité thermique s'exprime sous la forme

$$\kappa_{e,2}(T_e(\vec{r}, t), T_l(\vec{r}, t)) = \kappa_{e,0} \frac{T_e(\vec{r}, t)}{T_l(\vec{r}, t) + \frac{A_{diff}}{B_{diff}} T_e^2(\vec{r}, t)} \quad (\text{IV.13})$$

IV.3.3 Équation parabolique du transfert de la chaleur

Avec les considérations que nous avons faites précédemment et à partir des équations IV.7, IV.9 et IV.8, en négligeant τ_e , il est possible d'établir les équations différentielles paraboliques couplées à coefficients non linéaires, décrivant l'évolution de la température du système. En effet, τ_e est de l'ordre de 10 fs, soit plus court que la durée de l'impulsion laser utilisée en général. On fait de plus l'hypothèse que les coefficients non linéaires sont seulement dépendants de la position et du temps (à savoir $C_e(T_e(\vec{r}, t)) = C_e(\vec{r}, t)$ et $\kappa_e(T_e(\vec{r}, t), T_l(\vec{r}, t)) = \kappa_e(\vec{r}, t)$). Cela aura pour effet de simplifier le calcul, même si cela implique une connaissance uniquement explicite de ces coefficients.

$$\frac{\partial T_e(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{C_e(\vec{r}, t)} \left[\vec{\nabla} \cdot \left\{ \kappa_e(\vec{r}, t) \vec{\nabla} T_e(\vec{r}, t) \right\} - g \{T_e(\vec{r}, t) - T_l(\vec{r}, t)\} + S(\vec{r}, t) \right] \quad (\text{IV.14})$$

$$\frac{\partial T_l(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{g}{C_l} \{T_e(\vec{r}, t) - T_l(\vec{r}, t)\} \quad (\text{IV.15})$$

Pour des raisons de compacité d'écriture, par la suite, la divergence du flux thermique est exprimée en fonction des opérateurs $\mathcal{L}_{x,\vec{r}}$, $\mathcal{L}_{y,\vec{r}}$ et $\mathcal{L}_{z,\vec{r}}$ tel que :

$$\vec{\nabla} \cdot \left\{ \kappa_e(\vec{r}, t) \vec{\nabla} T_e(\vec{r}, t) \right\} = [\mathcal{L}_{x,\vec{r}} + \mathcal{L}_{y,\vec{r}} + \mathcal{L}_{z,\vec{r}}] T_e(\vec{r}, t) \quad (\text{IV.16})$$

Où $\mathcal{L}_{x,\vec{r}} T_e(\vec{r}, t)$ correspond au gradient flux thermique dans la direction x

$$\mathcal{L}_{x,\vec{r}} T_e(\vec{r}, t) = \frac{\partial \kappa_e(\vec{r}, t)}{\partial x} \frac{\partial T_e(\vec{r}, t)}{\partial x} \quad (\text{IV.17})$$

et de même pour $\mathcal{L}_{y,\vec{r}}$ et $\mathcal{L}_{z,\vec{r}}$.

Ces équations différentielles couplées correspondent au modèle à deux températures développé par Anisimov [85]. Elles sont utilisées dans de nombreuses publications pour décrire

	Au	Ag	Cu	Al	Ni	Cr
g (10^{16}) [$\text{Jm}^{-3}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]	2.1	3.1	10	24.5	36	42
C'_e [$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$]	68	63	97	135	1065	194
$\kappa_{e,0}$ [$\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]	318	428	401	235	91	95
C_l (10^6) [$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$]	2.5	2.5	3.5	2.44	3.92	3.22
A_{diff} (10^7) [$\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$]	1.18	0.932	1.28	0.376		
B_{diff} (10^{11}) [$\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]	1.25	1.02	1.23	3.9		

TABLE IV.1 – Constantes de quelques métaux issues de [66, 86]

des systèmes irradiés par une impulsion ultra-brève [86, 89, 66, 73], ce qui permet d’avoir une bonne idée des paramètres à utiliser (voir table IV.1), les valeurs des constantes étant tabulées et vivement discutées au sein des communautés de l’ablation et des films minces. La résolution de ces équations n’est pas chose aisée. Même dans le cas d’une géométrie simple (matériaux homogènes ou films minces) où le problème se réduit à l’étude à une seule dimension, il est nécessaire de recourir au calcul numérique.

IV.3.4 Évolution de la température d’une pointe nanométrique éclairée par une impulsion lumineuse

Dans la littérature, il n’a pas été possible de trouver des résolutions numériques du système d’équation IV.14-IV.15 pour d’autres géométries que des systèmes 1D (matériau en volume, film mince, nanoparticule) [37]. Ici, nous proposons une étude tridimensionnelle, basée sur la géométrie réelle de la pointe, et utilisant comme terme source les cartes de gain d’énergie calculées à partir des parties II.3 et IV.2.2 de ce manuscrit. Pour cela les équations IV.14 et IV.15 sont discrétisées dans l’espace et le temps, puis calculées par des méthodes de différences finies basées sur l’approximation du développement de Taylor. L’espace de calcul est découpé en parallélépipèdes rectangles de cotés Δx , Δy et Δz , correspondant au final au maillage des cartes de gain d’énergie $\mathcal{S}_{tot}(\vec{r})$ donc aux cartes d’absorption obtenues par FDTD. Le maillage peut être à pas fixe ou variable, mais dans les cas présentés ici le pas d’espace a été fixé à $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 4$ nm dans tout l’espace de calcul. Le temps est incrémenté de pas Δt dont la valeur dépend de la précision souhaitée mais aussi devra répondre à un critère de stabilité.

Lorsque, les valeurs physiques situées à la position \vec{r} sont discrétisées, elles sont exprimées en fonction des coordonnées i, j, k de la cellule située en \vec{r} . Les coordonnées i, j, k correspondantes sont notées en indice. De même, une valeur physique discrétisée en temps est référencée avec un exposant n , tel que $t = n \cdot \Delta t$.

Par l’approximation au premier ordre du développement de Taylor, les dérivées temporelles

sont approximées au premier ordre telles que [90] :

$$\frac{\partial T_e(\vec{r}, t)}{\partial t} \approx \frac{T_e^{n+1}(\vec{r}) - T_e^n(\vec{r})}{\Delta t}$$

De même, on obtient au second ordre la valeur de $\mathcal{L}_{x,\vec{r}}T_e(\vec{r}, t)$ sur la cellule située en i, j, k au pas de temps n : $\mathcal{L}_{x,i,j,k}T_{e,i,j,k}^n$:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{x,\vec{r}}T_e(\vec{r}, t) &\approx \mathcal{L}_{x,i,j,k}T_{e,i,j,k}^n = \\ &\frac{\left[\kappa_e^n(\vec{r}) \frac{\partial T_e^n(\vec{r})}{\partial x} \right]_{i+1} - \left[\kappa_e^n(\vec{r}) \frac{\partial T_e^n(\vec{r})}{\partial x} \right]_i}{\Delta x} = \\ &\frac{T_{e,i-1,j,k}^n \left[\kappa_{e,i-1,j,k}^n + \kappa_{e,i,j,k}^n \right] - T_{e,i,j,k}^n \left[\kappa_{e,i-1,j,k}^n + 2\kappa_{e,i,j,k}^n + \kappa_{e,i+1,j,k}^n \right] + T_{e,i+1,j,k}^n \left[\kappa_{e,i,j,k}^n + \kappa_{e,i+1,j,k}^n \right]}{2\Delta x^2} \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

Et des expressions similaires pour le flux de chaleur dans les directions y et z . On peut noter la conductivité thermique n'étant pas constante dans l'espace, la valeur prise pour κ_e entre la cellule située en i et celle située en $i + 1$ est la moyenne des deux : $\left[\kappa_{e,i,j,k}^n + \kappa_{e,i+1,j,k}^n \right] / 2$. De cette manière, l'énergie gagnée par la cellule i par l'intermédiaire du flux de chaleur venant de la cellule $i + 1$ est bien égale à l'énergie perdue par la cellule $i + 1$.

Schéma explicite

On obtient alors facilement une expression explicite des températures électroniques et du réseau au pas temporelle $n + 1$ connaissant celles au pas n :

$$T_{e,i,j,k}^{n+1} = T_{e,i,j,k}^n + \frac{\Delta t}{C_{e,i,j,k}^n} \left\{ \left[\mathcal{L}_{x,i,j,k} + \mathcal{L}_{y,i,j,k} + \mathcal{L}_{z,i,j,k} \right] T_{e,i,j,k}^n - g \left(T_{e,i,j,k}^n - T_{l,i,j,k}^n \right) + S_{i,j,k}^n \right\} \quad (\text{IV.19})$$

$$T_{l,i,j,k}^{n+1} = T_{l,i,j,k}^n + \frac{\Delta t}{Cl} \left\{ g \left(T_{e,i,j,k}^n - T_{l,i,j,k}^n \right) \right\} \quad (\text{IV.20})$$

avec comme critère de stabilité [90] :

$$\Delta t \leq \frac{3\kappa_e}{2C_e} \Delta x^2 \quad (\text{IV.21})$$

La connaissance de l'état du système à $t = 0$, soit $n = 0$ et des échanges avec les limites du système permet de calculer après n pas temporels l'état du système à $t = n \times \Delta t$. Les conditions initiales sont fixées à partir des conditions expérimentales en sonde atomique tomographique, soit $T_{e,i,j,k}^{n=0} = T_{l,i,j,k}^{n=0} = T_{init}$ où T_{init} est la température initiale de la pointe fixée par la tête cryogénique. Typiquement $T_{init} = 80$ K. Les conditions aux limites de l'espace de calcul sont

adiabatiques⁴. En effet la pointe étant dans le vide, elle ne peut pas échanger de la chaleur par convection. De plus sa température étant suffisamment basse, on peut estimer que les échanges de chaleurs par rayonnement thermique sont négligeables. Cependant la pointe considérée dans nos calculs est tronquée. Pour des raisons d'occupation mémoire et de vitesse de calcul de la station de travail utilisée, on a considéré uniquement un système mesurant 5 μm de long, isolé dans l'espace. C'est à dire la condition au limite de la base de la pointe est adiabatique elle aussi. Cela s'avère sans doute suffisant pour les premiers instants dans la mesure où c'est une taille bien supérieure à la taille de zone chauffée dans bien des cas. Ce schéma a été implémenté sous la forme d'une routine *Matlab*.

Malgré son bon fonctionnement, ce schéma explicite s'est révélé très vite limité. Tout d'abord, la précision de la dérivé temporelle n'est que au premier ordre, ce qui veut dire que diviser le pas de temps par deux n'améliore la précision que d'un facteur 2. Ensuite, le critère de stabilité impose de travailler avec des pas de temps extrêmement petits de l'ordre de 10^{-17} s. L'objectif étant de calculer l'évolution thermique de la pointe en 3 dimensions jusqu'à plusieurs nanosecondes, le temps de calcul s'avère beaucoup trop long.

Schéma semi-implicite à alternance de dimensions

Nous avons donc développé par la suite un schéma numérique semi-implicite à alternance de dimension, basé sur les travaux de Douglas [91, 92]. Il se décompose en trois étapes, où alternativement une des dimensions spatiales est calculée implicitement.

Première étape, on calcule la température intermédiaire $T_{e_{i,j,k}}^{n*}$ en considérant la dimension x implicite telle que :

$$\left[1 - \frac{\Delta t}{C_{e_{i,j,k}}^n} \frac{\mathcal{L}_{x_{i,j,k}}}{2} \right] T_{e_{i,j,k}}^{n*} = T_{e_{i,j,k}}^n + \frac{\Delta t}{C_{e_{i,j,k}}^n} \left\{ \left[\frac{\mathcal{L}_{x_{i,j,k}}}{2} + \mathcal{L}_{y_{i,j,k}} + \mathcal{L}_{z_{i,j,k}} \right] T_{e_{i,j,k}}^n - g \left(T_{e_{i,j,k}}^n - T_{l_{i,j,k}}^n \right) + S_{i,j,k}^n \right\} \quad (\text{IV.22})$$

À l'occasion de cette première étape, on calcule de manière explicite la température du réseau à l'aide de l'équation IV.20. Seconde étape, on calcule la température intermédiaire $T_{e_{i,j,k}}^{n**}$ en

4. condition au limite de Neumann avec dérivée nulle

considérant la dimension y implicite telle que :

$$\left[1 - \frac{\Delta t}{C_{e_i,j,k}^n} \frac{\mathcal{L}_{y_i,j,k}}{2} \right] T_{e_i,j,k}^{n**} = T_{e_i,j,k}^n + \frac{\Delta t}{C_{e_i,j,k}^n} \times \left\{ \frac{\mathcal{L}_{x_i,j,k}}{2} T_{e_i,j,k}^{n*} + \left[\frac{\mathcal{L}_{x_i,j,k}}{2} + \frac{\mathcal{L}_{y_i,j,k}}{2} + \mathcal{L}_{z_i,j,k} \right] T_{e_i,j,k}^n - g \left(T_{e_i,j,k}^n - T_{l_i,j,k}^n \right) + S_{i,j,k}^n \right\} \quad (\text{IV.23})$$

Finalement troisième étape, on calcule la température finale $T_{e_i,j,k}^{n+1}$ en considérant la dimension z implicite telle que :

$$\left[1 - \frac{\Delta t}{C_{e_i,j,k}^n} \frac{\mathcal{L}_{y_i,j,k}}{2} \right] T_{e_i,j,k}^{n+1} = T_{e_i,j,k}^n + \frac{\Delta t}{C_{e_i,j,k}^n} \times \left\{ \frac{\mathcal{L}_{x_i,j,k}}{2} T_{e_i,j,k}^{n*} + \frac{\mathcal{L}_{y_i,j,k}}{2} T_{e_i,j,k}^{n**} + \left[\frac{\mathcal{L}_{x_i,j,k}}{2} + \frac{\mathcal{L}_{y_i,j,k}}{2} + \frac{\mathcal{L}_{z_i,j,k}}{2} \right] T_{e_i,j,k}^n - g \left(T_{e_i,j,k}^n - T_{l_i,j,k}^n \right) + S_{i,j,k}^n \right\} \quad (\text{IV.24})$$

On peut montrer que les deux dernières étapes (équations IV.23 et IV.24) se réécrivent :

$$\left[1 - \frac{\Delta t}{C_{e_i,j,k}^n} \frac{\mathcal{L}_{y_i,j,k}}{2} \right] T_{e_i,j,k}^{n**} = T_{e_i,j,k}^{n*} - \frac{\mathcal{L}_{y_i,j,k}}{2} T_{e_i,j,k}^n \quad (\text{IV.25})$$

$$\left[1 - \frac{\Delta t}{C_{e_i,j,k}^n} \frac{\mathcal{L}_{z_i,j,k}}{2} \right] T_{e_i,j,k}^{n+1} = T_{e_i,j,k}^{n**} - \frac{\mathcal{L}_{z_i,j,k}}{2} T_{e_i,j,k}^n \quad (\text{IV.26})$$

À la première étape, le calcul de $T_{e_i,j,k}^{n*}$ nécessite de résoudre M équations à trois inconnues, où M est égale au nombre totale de cellule constituant le maillage de l'espace. Pour la cellule i, j, k , les trois inconnues sont $T_{e_{i-1,j,k}}^{n*}$, $T_{e_i,j,k}^{n*}$ et $T_{e_{i+1,j,k}}^{n*}$. En reformulant l'équation IV.22 sous forme matricielle pour l'ensemble des cellules, le calcul des M inconnues revient à calculer l'inverse d'une matrice tridiagonale, ce qui se fait à l'aide d'un algorithme de substitution [90]. Les étapes deux et trois étant analogues, la même procédure est utilisée pour obtenir $T_{e_i,j,k}^{n**}$ puis $T_{e_i,j,k}^{n+1}$.

On peut démontrer que ce schéma numérique est inconditionnellement stable et précis à l'ordre 2 autant en espace que en temps [91, 92]. Nous avons voulu le vérifier dans notre cas où on couple cette équation à une deuxième (l'évolution de la température du réseau) et où l'on utilise des paramètres non linéaires. Avec un pas d'espace $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 4$ nm, on a pu obtenir une stabilité jusqu'à $\Delta t \approx 20 \cdot 10^{-15}$ s, soit une stabilité accrue de trois ordres de grandeur par rapport au schéma explicite. On a recherché l'origine de la perte de stabilité. Différents essais sur le code nous ont permis de montrer que l'instabilité n'est pas due, à l'utilisation de coefficients non linéaires, ni au couplage avec une deuxième équation⁵, mais à

5. qui joue au final uniquement un rôle de réservoir d'énergie

l’utilisation d’une discrétisation sous forme de parallélépipède rectangle couplé à la condition aux limites adiabatique de la pointe avec le vide.

Malgré cette lacune, ce schéma est tout à fait approprié pour effectuer les calculs voulus. Nous l’avons implémenté sous forme d’une routine Matlab, puis pour accélérer le calcul, sous forme d’une routine *C* appelée par l’environnement *Matlab*.

IV.4 Diffusion classique de la chaleur

Après plusieurs picosecondes, une fois que les électrons et réseau ont la même température, la diffusion thermique se fait *classiquement*. Dans ce cas, la conductivité thermique est beaucoup plus petite et vaut dans le cas d’un métal $\kappa_{e,0}$ (valeurs données dans la table IV.1).

Nous avons donc continué les calculs avec le modèle à deux températures avec $\kappa_e = \kappa_{e,0}$, jusqu’à ce que la température soit quasiment homogène dans chaque tranche transversale de la pointe. Dans ce cas, un modèle à 3 dimensions n’est plus indispensable. On le remplacera par un modèle de transfert thermique à 1 dimension totalement implicite prenant en compte l’angle de cône du système. Ce modèle à 1 dimension, basé sur un algorithme de Crank-Nicholson, est précis à l’ordre 2 autant pour les dérivées spatiales que temporelles [90].

Les conditions initiales de ce modèle sont basées sur la carte de température obtenue à la fin du modèle de transfert thermique tridimensionnel. Dans chaque section longitudinale de la pointe la température moyenne est calculée et elle correspond à la température initiale de la section introduite dans le modèle de diffusion 1D. Les conditions aux limites choisies sont de type Neumann pour l’interface avec le vide (on considère qu’il n’y a pas d’échange de chaleur avec le vide). Pour l’interface entre l’espace de calcul et le reste de la pointe, on peut au choix appliquer aussi des conditions de Neumann, (c’est à dire que l’espace de calcul est totalement isolé); ou bien des conditions de type Dirichlet, (c’est à dire que la température à la base de la pointe est fixée à la température au repos de la pointe soit 80 K). L’une comme l’autre de ces conditions aux limites pour la base de la pointe sont trop fortes, cependant elles sont antagonistes, il est vraisemblable de penser que la réalité se situe quelque part entre les deux. Par conséquent les deux conditions aux limites sont utilisées dans la suite et on discutera des résultats. Ce schéma numérique est inconditionnellement stable [90].

Au final, on obtient une méthode qui permet de calculer rapidement la dynamique de refroidissement d’une pointe sur plusieurs dizaines de nanosecondes, une fois que sa température est homogène sur chaque tranche transversale.

IV.5 Utilisation des modèles thermiques

Nous avons proposé dans les parties II.3, IV.2, IV.3 et IV.4, une approche théorique et un ensemble d'outils qui permettent de comprendre l'interaction entre une impulsion laser ultra brève et une pointe nanométrique métallique. Dans la partie qui suit, nous proposons quelques exploitations de ces outils et nous confronterons les résultats avec des expériences menées.

IV.5.1 Application à l'aluminium

D'abord nous avons testé le modèle sur une pointe d'aluminium semblable à celle étudiée expérimentalement dans le chapitre précédent, c'est à dire $R = 55 \text{ nm}$ et $\gamma = 10^\circ$. La carte d'absorption a déjà été présentée dans le chapitre précédent. Elle est utilisée comme terme source du modèle à deux températures après prise en compte des effets balistique en considérant un parcours balistique de $\varsigma_{bal} = 46 \text{ nm}$ pour l'aluminium (voir FIG. IV.4). On constate que la prise en compte des effets balistiques conduit à un chauffage de quasiment l'ensemble de l'extrémité de la pointe. Dans ce cas, on peut s'attendre à une température homogène de cette extrémité très rapidement après la fin de l'impulsion laser.

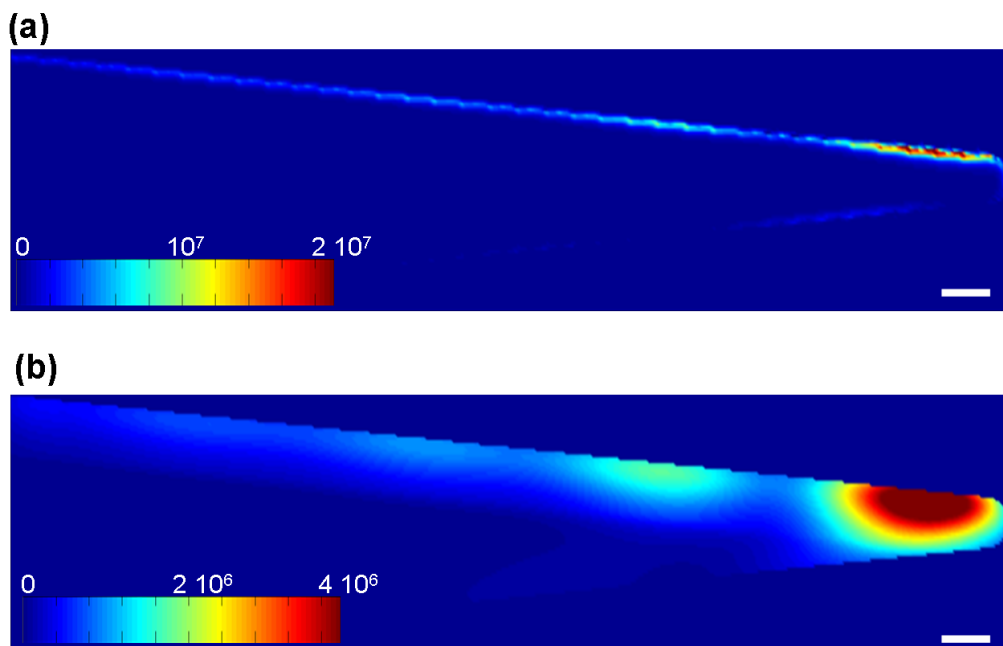


FIGURE IV.4 – (a) Coupe longitudinale de la carte d'absorption obtenue sur une pointe d'aluminium ($R = 55 \text{ nm}$ $\gamma = 10^\circ$) en FDTD à $\lambda = 800 \text{ nm}$ en polarisation axiale. (b) Coupe longitudinale de la carte de gain d'énergie \mathcal{S}_{tot} obtenue à partir de la carte d'absorption précédente après prise en compte du transport balistique ($\varsigma_{bal} = 46 \text{ nm}$). L'échelle de couleur correspond à la puissance absorbée par unité de volume (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$) pour une énergie incidente de $1 \text{ W}/\text{m}^2$. La barre d'échelle correspond à 100 nm .

La carte de gain d'énergie \mathcal{S}_{tot} est ensuite utilisée dans le modèle thermique tridimensionnel développé en partie IV.3 avec comme paramètres : les constantes de l'aluminium (table IV.1),

l’éclairement laser E_{laser} souhaité, la durée de l’impulsion laser τ_{laser} et le moment où la puissance crête maximum de l’impulsion lumineuse est atteint, t_0 . À chaque pas de temps on en déduit l’énergie à injecter dans le système suivant la carte.

Dans la FIG. IV.5, $E_{laser} = 0.016 \text{ J/cm}^2$ ce qui correspond à la fourchette haute de l’éclairement utilisé expérimentalement à $\lambda = 800 \text{ nm}$. τ_{laser} et t_0 ont été respectivement fixés à 130 fs et 250 fs. Le résultat présenté dans cette figure montre des coupes longitudinales de la température de la pointe à différent instant t après le début du calcul.

Dans les premières femtosecondes l’ensemble de l’énergie est absorbée par le système électronique dont la température s’élève à plus de 2200 K à $t = 500 \text{ fs}$. Pendant ce temps la température du réseau ne s’élève quasiment pas. Cela permet une diffusion de la chaleur à grande vitesse pendant plusieurs ps (voir section IV.3.2). Au final au bout de 2 ps, les deux systèmes sont à la même température, la diffusion de la température se fait dorénavant classiquement. On constate que l’extrémité de la pointe est chauffée de façon quasi-homogène sur environ 400 nm laissant le reste de la pointe à basse température.

De 5 à 160 ps, on observe la fin de l’homogénéisation de la température à l’extrémité de la pointe ainsi que la lente diffusion thermique vers le *manche* de la pointe. Sur les dernières coupes longitudinales présentées, la température est totalement homogène dans la tranche, ne justifiant plus d’utiliser un modèle tridimensionnel.

Afin de visualiser correctement ce qui se passe dans les premiers instants à l’extrémité de la pointe, l’évolution de la température électronique et de la température du réseau a été représentée dans la FIG.IV.6 (a). Comme indiqué précédemment, au bout de 2 ps, $T_e = T_l$, les deux systèmes évoluent ensuite conjointement.

Le chauffage et le début du refroidissement de l’extrémité de la pointe obtenus par le modèle tridimensionnel ainsi que la fin du refroidissement obtenu par le modèle à une dimension sont représentés en FIG.IV.6 (b). L’extrémité de la pointe atteint le maximum de température en environ 200 ps. Le refroidissement a été calculé avec les deux conditions aux limites décrites en IV.4. On constate que la différence entre les deux conditions aux limites ne devient significative que après plusieurs nanosecondes. Cette figure montre que au bout de seulement 10 ns, la pointe a quasiment retrouvé sa température au repos.

Finalement, on a injecté cette évolution de la température dans le modèle d’évaporation (équ. (I.3)). Avec une hauteur de barrière $Q_n \approx 0.13 \text{ eV}$, on obtient en FIG. IV.6 (c) des résultats tout à fait comparable aux résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions en partie III.3.2. En effet les deux résultats du modèle sont bien de part et d’autre de la courbe expérimentale, confirmant que l’une des conditions aux limites est trop faible et l’autre trop forte.

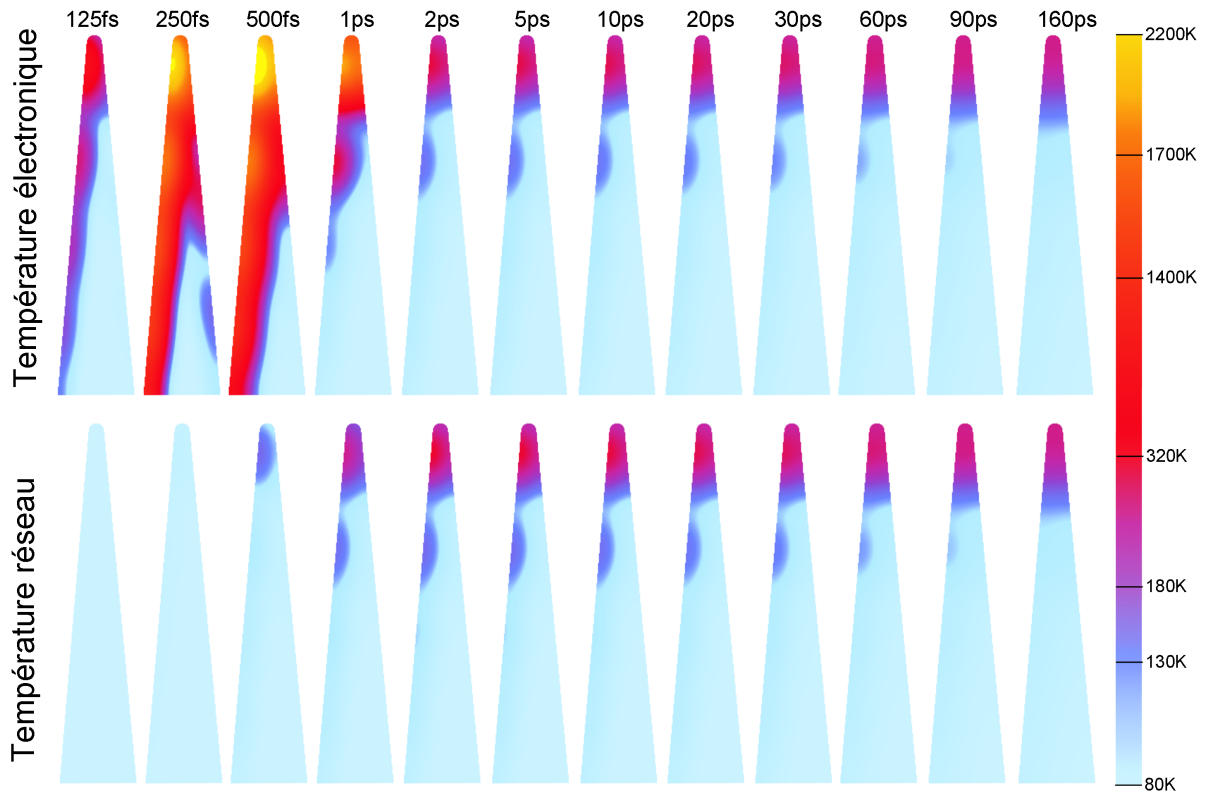


FIGURE IV.5 – *Dynamique de chauffage d'une pointe nanométrique d'aluminium ($R = 55 \text{ nm}$, $\gamma = 10^\circ$, $\lambda = 800 \text{ nm}$ polarisation axiale). Représentation sous forme de coupes longitudinales de la température de la pointe pour différents moments après le début de l'impulsion laser. À chaque fois la température électronique (en haut) et la température du réseau (en bas) sont représentées.*

IV.5.2 Application à l'acier

Le même travail a été effectué sur un acier inoxydable à plusieurs longueurs d'onde (343 nm, 515 nm et 1030 nm). Après avoir obtenu les cartes d'absorption par le modèle FDTD, les cartes de gain d'énergie \mathcal{S}_{tot} du système ont été obtenues en appliquant un transport balistique de $s_{bal} = 14 \text{ nm}$ (voir FIG. IV.7). Nous avons choisi un paramètre proche du nickel, du chrome et du fer dans la mesure où les propriétés d'un matériau complexe tel que un acier inoxydable ne sont pas toutes tabulées. Connaissant les mauvaises propriétés électriques et cristallines d'un acier, nous avons sans doute surestimé s_{bal} . Néanmoins, ce transport balistique reste faible et de l'ordre de la pénétration optique, il ne modifie que peu la carte d'absorption.

Les différentes cartes obtenues ont ensuite été utilisées comme terme source dans le modèle tridimensionnel à deux températures. Les paramètres utilisés sont ceux du nickel, mis à part pour la conductivité électronique $\kappa_{e,0}$ où l'on a considéré celle d'un matériau vingt fois moins bon conducteur que l'aluminium comme dans la partie III.3.2. En FIG. IV.8 est présenté

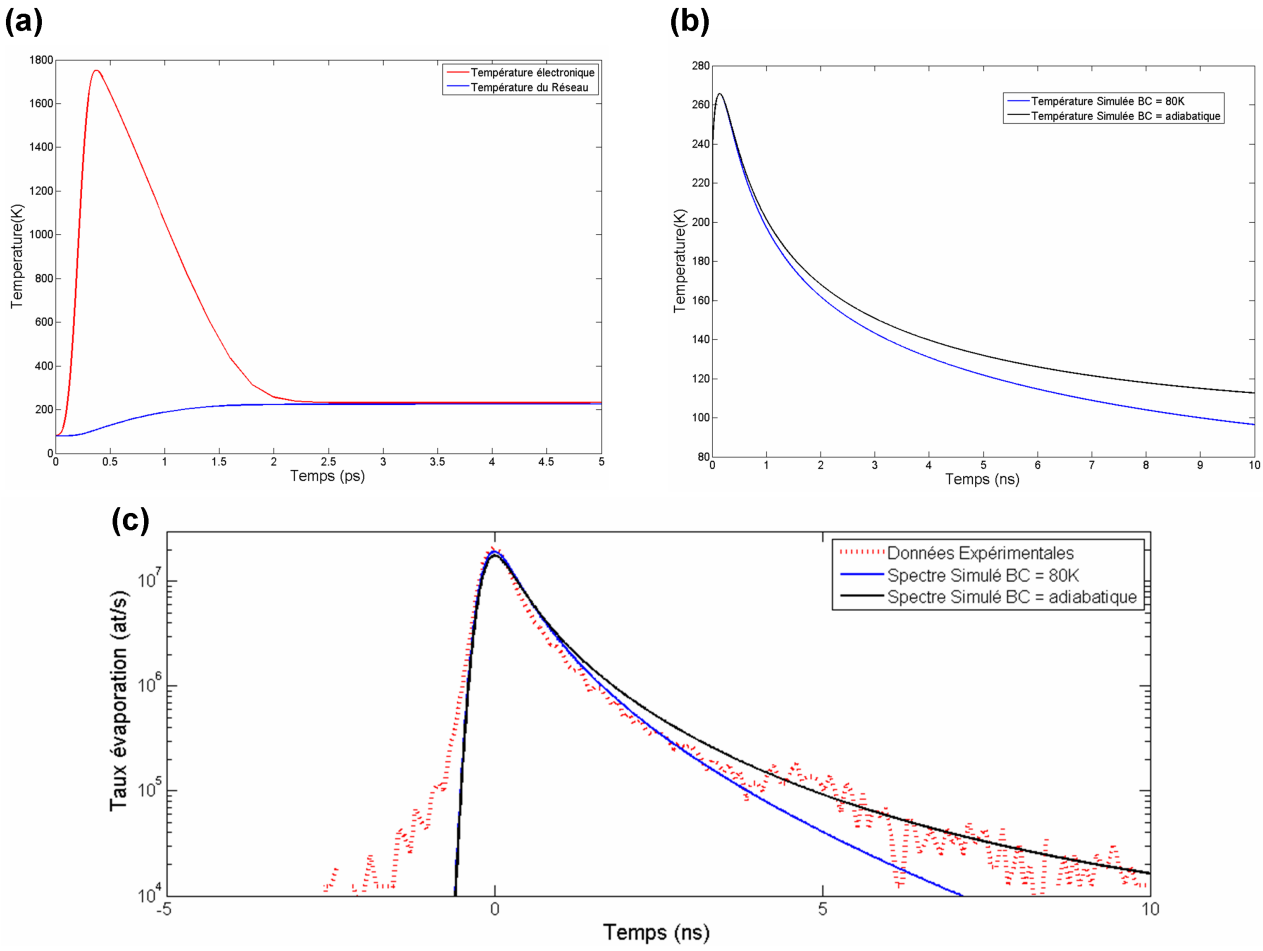


FIGURE IV.6 – Évolution de la température d'une pointe d'aluminium et dynamique d'évaporation associée

En (a), température électronique et température du réseau de l'extrémité de la pointe pendant les 5 premières ps. En (b), température de l'extrémité de la pointe en fonction des conditions aux limites à la base de l'espace de simulation (adiabatique ou température fixé à 80 K). En (c), confrontation d'un spectre de temps d'évaporation issu de l'analyse d'une pointe d'aluminium ($R = 55$ nm, $\gamma = 10^\circ$) à $\lambda = 800$ nm et polarisation axiale (voir partie III.3.2) avec le modèle d'évaporation utilisant la température de (b).

l'évolution temporelle des températures T_e et T_l dans la pointe à $\lambda = 515$ nm en polarisation axiale. On constate que après l'étape de mise en équilibre des deux systèmes, la chaleur diffuse ici très lentement, et ne s'homogénéise pas dans la tranche de la pointe avant 200 ps.

L'évolution de la température a ensuite été calculée par le modèle à une dimension. L'évolution de la température à l'extrémité de la pointe, pour les trois longueurs d'onde considérées, a été représentée en FIG. IV.9.

Premier point, on constate que pour $\lambda = 515$ nm et $\lambda = 343$ nm, l'extrémité de la pointe atteint dans les premiers instants la température maximale alors que pour $\lambda = 1030$ nm, il faut environ 1 ns. Cela confirme les résultats expérimentaux de la partie III.3. Cependant, le temps de montée issu du modèle est beaucoup plus faible que le temps de montée relevé expérimentalement. C'est sans doute parce que nous avons surévalué la valeur du coefficient

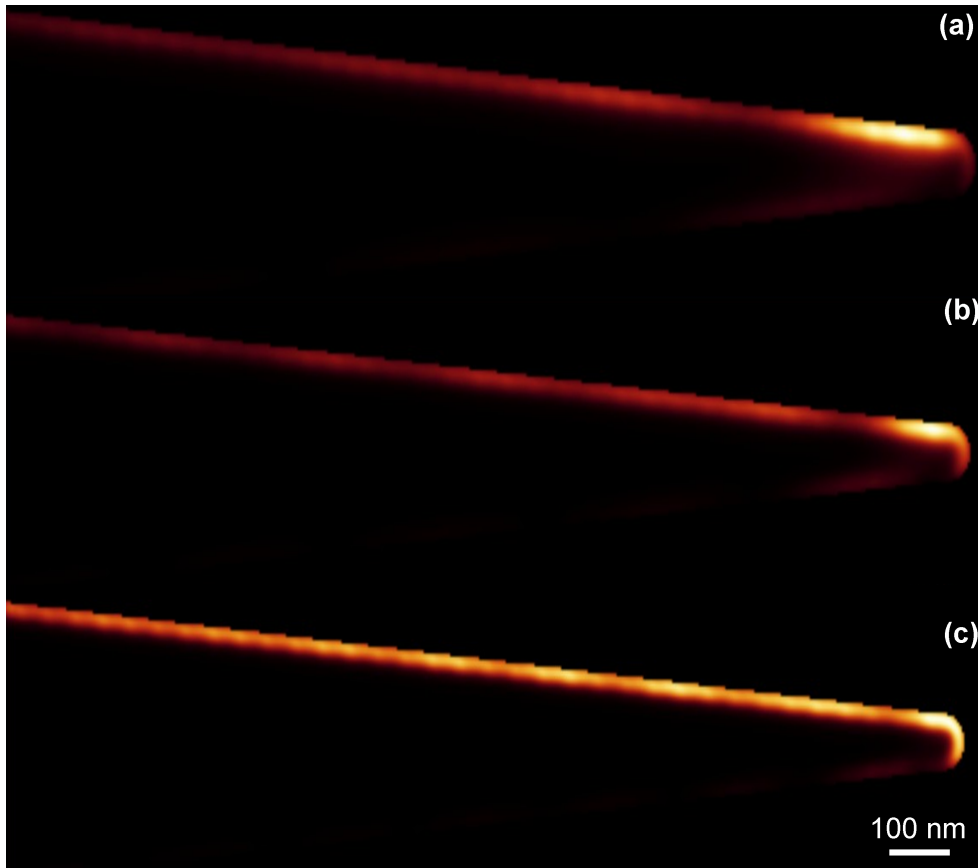


FIGURE IV.7 – Coupe longitudinale de la carte de gain d'énergie \mathcal{S}_{tot} d'un acier, obtenue après prise en compte du transport balistique ($s_{bal} = 14$ nm) pour les longueurs d'onde $\lambda = 1030$ nm en (a), $\lambda = 515$ nm en (b) et $\lambda = 343$ nm en (c)

de conductivité, qui pour un acier s'étale sur une large fourchette.

Deuxième point, comme observé expérimentalement, le temps de refroidissement dépend largement de la longueur d'onde utilisé. Plus la longueur d'onde λ est grande plus le temps de refroidissement est élevé parce que une zone plus grande de la pointe est chauffée.

Dernier point, pour $\lambda = 515$ nm, on a étudié l'évolution de la température à différente position de la demi-hémisphère terminant la pointe comme présenté en FIG. IV.10 (a). Ces différentes positions sont le *coté illuminé* (le point de l'hémisphère situé au niveau de l'incidence du laser), le *coté à l'ombre* (à l'opposé du précédent coté) et à l'extrémité de la pointe. On observe que la différence de température est très significative dépassant les 50 K dans l'exemple présenté. Nous avons ensuite injecté les courbes de températures obtenue dans un modèle d'évaporation (eq. I.3) et obtenu la vitesse d'évaporation en différents points de la pointe tel que présenté en FIG. IV.10 (b). Si l'on considère la même barrière d'énergie sur l'ensemble de l'hémisphère (dans l'exemple $Q_n = 0.4$ eV, on montre que la vitesse d'évaporation de la pointe est largement plus élevée sur le *coté illuminé* que sur le *coté à l'ombre*. Ce qui signifie que l'extrémité de la pointe n'est pas hémisphérique, le coté illuminé émet plus de matière, le conduisant à *s'aplatir* : il possède finalement donc un rayon de courbure plus élevé. Cela implique que le champ électrique continue F_{DC} sur la partie illuminée de la pointe

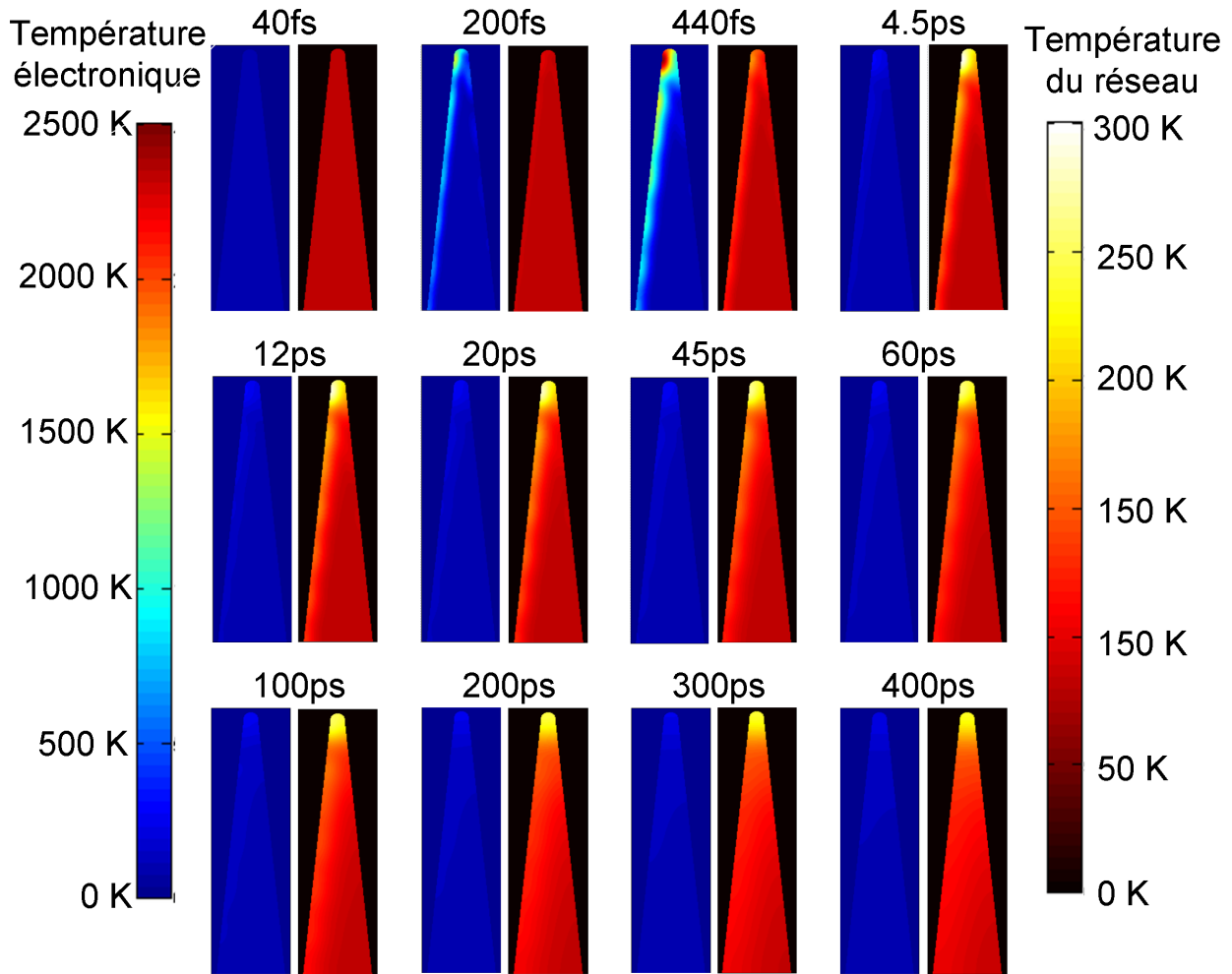


FIGURE IV.8 – Dynamique de chauffage d'une pointe nanométrique d'acier ($R = 55 \text{ nm}$, $\gamma = 10^\circ$, $\lambda = 515 \text{ nm}$ polarisation axiale). La coupe longitudinale de la température de la pointe pour différents instant après le début de l'impulsion laser. À chaque fois la température électronique (à gauche) et la température du réseau (à droite) sont représentées.

est plus faible, et donc la valeur de la barrière d'énergie Q_n est plus grande, limitant la vitesse d'évaporation de la pointe sur le coté illuminé. Cela a été réalisé sur la figure FIG. IV.10 (c) en augmentant légèrement la valeur de Q_n sur le coté illuminé ($Q_n = 0.43 \text{ eV}$) et à l'extrémité ($Q_n = 0.412 \text{ eV}$) pour que le taux d'évaporation de la pointe soit constant sur l'ensemble de la surface de la pointe.

La pointe finit par prendre une forme d'équilibre qui lui permet d'avoir un taux d'évaporation constant sur l'ensemble de son *hémisphère*, bien que le temps d'évaporation τ_{evap} soit bien plus faible du coté illuminé que du coté à l'ombre. On explique ainsi très bien grâce au modèle thermique tridimensionnel la forme de la pointe présentée en FIG. III.24.

De plus ce changement de vitesse d'évaporation en fonction de la position sur l'extrémité a déjà été observé. En FIG. IV.10 (d), sur un acier analysé en LaWATAP à $\lambda = 515 \text{ nm}$, on observe une augmentation de densité sur le coté éclairé par le laser. Cela signifie que localement, du coté éclairé par le laser, le grandissement est plus faible [93, 94], donc le rayon de courbure plus élevé que le rayon moyen de l'hémisphère. Cela est confirmé par la proportion d'ions

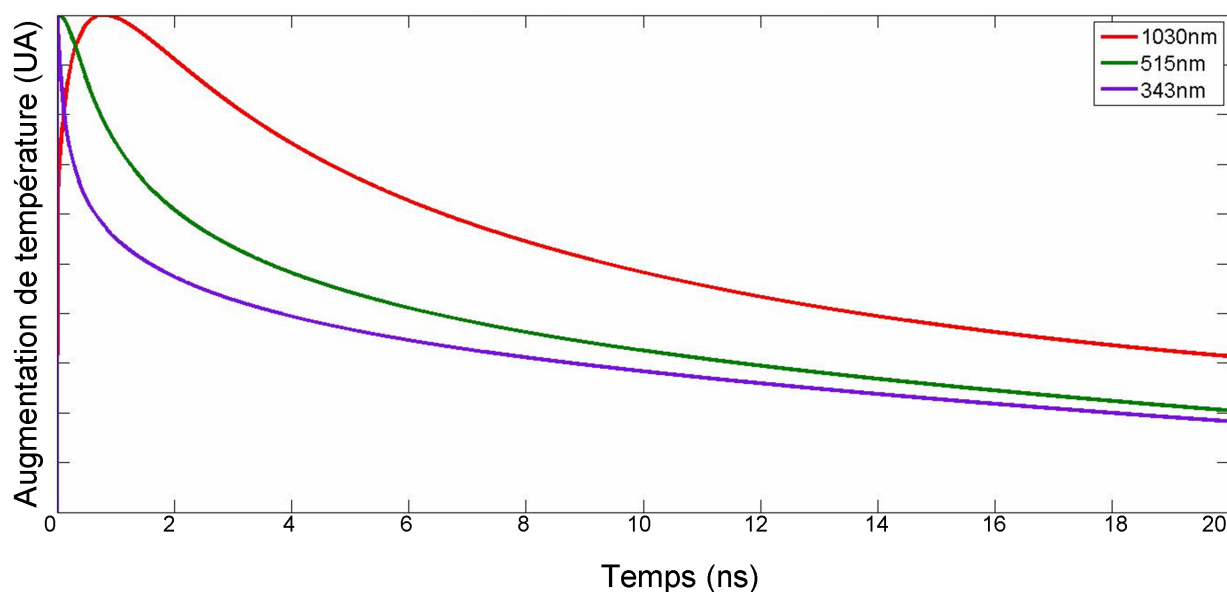


FIGURE IV.9 – Dynamique de température d'une pointe d'inox après éclairage par une impulsion laser pour différentes longueurs d'onde ($R = 55 \text{ nm}$, $\gamma = 10^\circ$ polarisation axiale).

Cr^{1+} par rapport à la quantité totale de chrome détecté. Du côté illuminé, cette proportion est beaucoup plus élevée ce qui signifie que le champ à la surface est plus faible, donc que le rayon de courbure local est plus grand. Finalement la résolution en masse, qui correspond au temps d'évaporation τ_{evap} est bien meilleure du côté illuminé par rapport au côté à l'ombre. Tout cela est parfaitement expliqué par la différence de dynamique de refroidissement d'un côté et de l'autre de la pointe tel que décrit dans le paragraphe précédent.

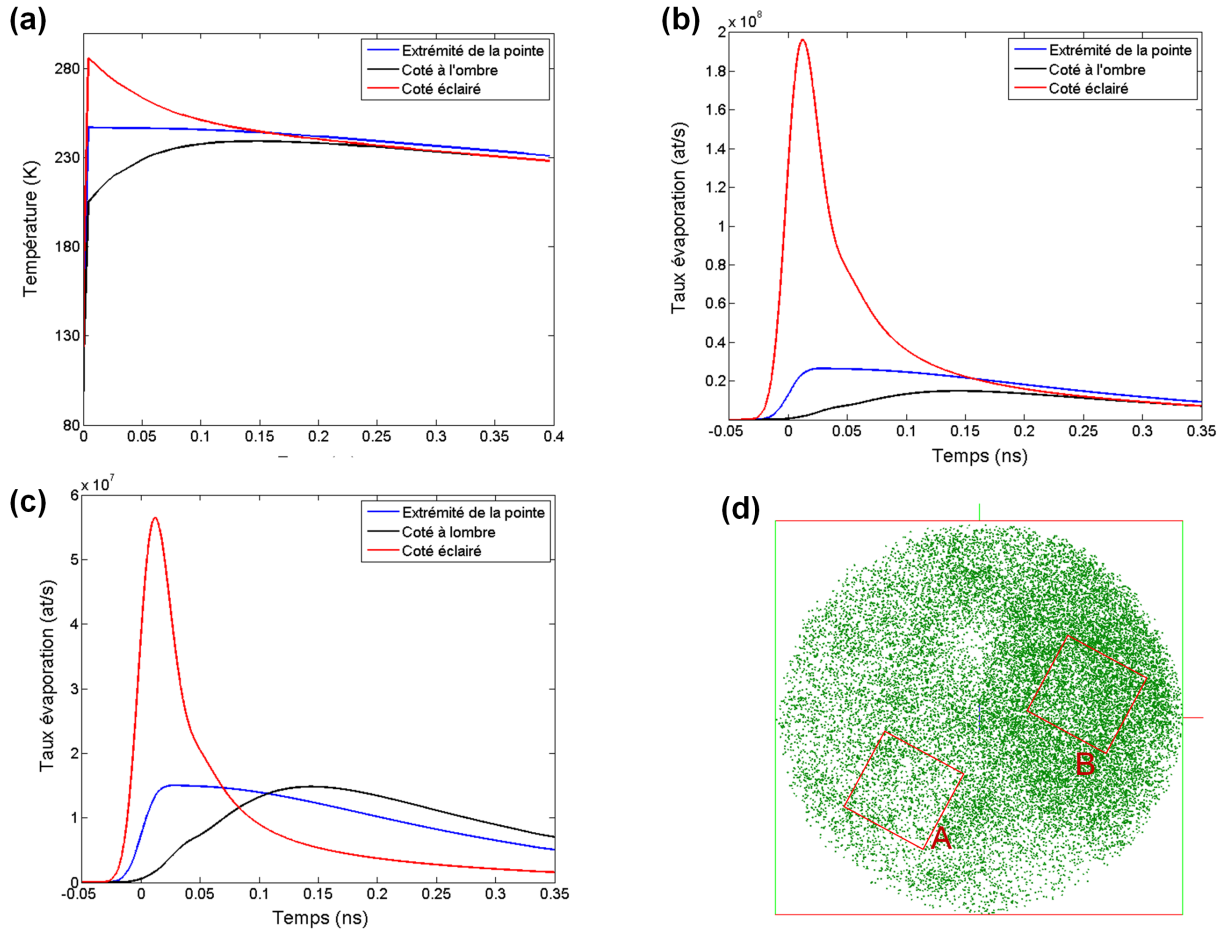


FIGURE IV.10 – Chauffage non-homogène de l'extrémité d'une pointe d'acier. En (a), température en fonction du temps, d'une pointe d'acier à différentes positions de l'hémisphère formant l'extrémité de la pointe. En (b), taux d'évaporation en fonction du temps, d'une pointe d'acier à différentes positions de l'hémisphère formant l'extrémité de la pointe pour $Q_n = 0.4$ eV. En (c), même chose qu'en (b) sauf que la barrière a été augmenté pour que $\varphi_{at/imp}$ soit constant sur toute la surface de la pointe. En (d), résultats expérimentaux obtenus sur une pointe d'acier en LAWATAP ($\lambda = 515$ nm), présentés sous la forme d'une image de désorption (Image et résultats obtenus par A. Etienne). Cette image présente un fort changement de densité entre le côté exposé au laser (B) et le côté à l'ombre (A). Dans la boîte A la résolution en masse à 50% est de l'ordre de 160 et le ratio $Cr^{1+}/(Cr^{1+} + Cr^{2+}) = 3\%$. Dans la boîte B la résolution en masse à 50% est de l'ordre de 300 et le ratio $Cr^{1+}/(Cr^{1+} + Cr^{2+}) = 14\%$

IV.5.3 Application à un amorphe métallique

Nous avons finalement testé ce modèle sur un amorphe métallique $\text{Fe}_{0.82}\text{B}_{0.10}\text{Si}_{0.08}$, que nous avons analysé sur le *banc de test* à trois longueurs d'onde différentes : $\lambda = 360$ nm, $\lambda = 500$ nm et $\lambda = 1200$ nm. L'originalité de cette expérience est d'avoir fixé le potentiel V_{DC} pour les 3 longueurs d'onde afin de mesurer très précisément la différence de temps de montée de la vitesse d'évaporation. Cette mesure sera utilisée par la suite pour évaluer le coefficient de diffusion du matériau à l'aide du modèle développé. En effet, sur les amorphes métalliques, cette donnée est peu connue, et varie beaucoup d'un alliage à l'autre [95].

Le résultat de l'expérience est présenté en FIG. IV.11 pour l'espèce principale de l'alliage, à savoir $^{56}\text{Fe}^{2+}$. Ne connaissant pas exactement l'instant de l'éclairement de la pointe par le laser, nous nous considérons uniquement le retard des maxima de ϕ mesurés pour $\lambda = 1200$ nm et $\lambda = 500$ nm par rapport au maximum mesuré pour l'éclairement UV ($\lambda = 360$ nm). En effet, en UV avec $R \approx 35$ nm, l'extrémité de la pointe est directement chauffée, la pointe émet donc dans les premiers instants qui suivent son éclairement. On mesure un retard de 2 ns pour $\lambda = 500$ nm et 10 ns pour $\lambda = 1200$ nm.

Les courbes issues du modèle quand à elle ont été obtenues pour $\kappa_{e,0}/C_l = 1.3 \cdot 10^{-5}$ m²/s, valeur en accord avec les mesures de la référence [95]. On remarque que une fois encore le modèle prédit très bien les données expérimentales, et permet d'extraire la diffusivité du matériau.

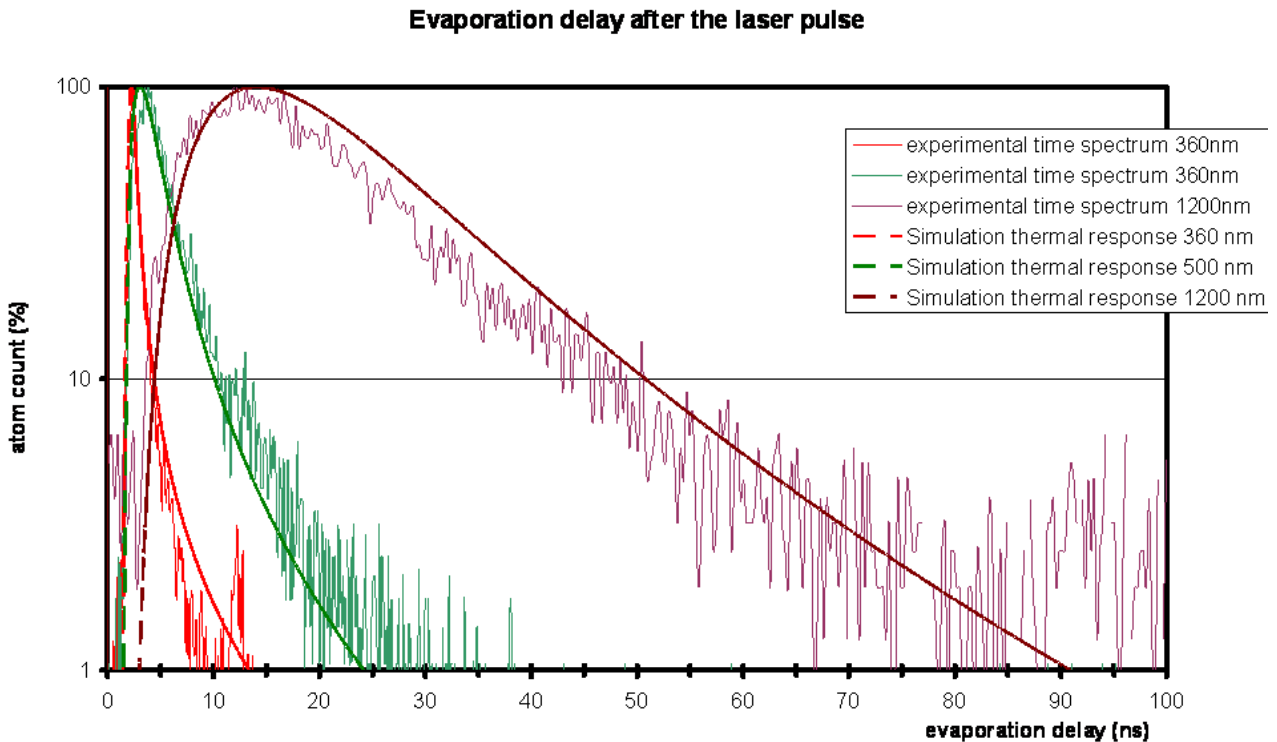


FIGURE IV.11 – Spectre de temps d'évaporation d'un amorphe métallique à différentes longueurs d'onde et comparaison avec le modèle

IV.6 Conclusion

Nous avons donc bâti un modèle de chauffage et de refroidissement d'une pointe nanométrique métallique soumise à un éclairage laser ultra-court. Ce modèle tient compte des phénomènes de diffraction exposés au chapitre précédent grâce à l'utilisation des cartes d'absorption obtenues par FDTD, mais aussi des phénomènes hors équilibres qui ont lieu lors de l'interaction entre une impulsion laser ultra-courte et un matériau hors équilibre par la prise en compte du transport balistique des électrons et le découplage de la température électronique et du réseau. Ce modèle a été appliqué sur les différents matériaux et permet de bien expliquer les résultats expérimentaux obtenus en sonde atomique et présentés dans les chapitres précédents.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'interaction laser-pointe et son rôle dans l'évaporation par effet de champ assisté par impulsions laser ultra-brèves. Au vu des différents résultats exposés tout au long de ce manuscrit, on peut dire que cet objectif a été atteint, par le biais d'une dialectique soutenue entre expériences, résultats, modèles et bibliographie.

Tout d'abord, on a montré que des phénomènes thermiques engendrés par l'impulsion laser femtoseconde sont responsables de l'évaporation par effet de champ en La-APT dans tous les cas présentés, même lorsque l'évaporation a lieu pendant une durée inférieure à la nanoseconde. Cette dynamique d'évaporation, provoquée par le chauffage de la pointe puis son refroidissement ultra-rapide, a été mesurée au travers d'expériences dédiées. Une impulsion laser ultra brève provoque, sur une pointe de tungstène, une élévation de température de 550K. La pointe se refroidit ensuite en environ 550 ps.

Dans le même temps un modèle a été développé pour comprendre l'origine d'un refroidissement aussi rapide. Il n'est explicable que si la pointe est chauffée sur une zone de quelques centaines de nanomètres. Une telle localisation du chauffage ne peut avoir lieu que si l'absorption de l'énergie lumineuse incidente est fortement localisée. Cette hypothèse a été étayée par une modélisation numérique de l'absorption de la pointe nanométrique démontrant une telle localisation de l'absorption.

Ce phénomène trouve son origine dans la diffraction de l'onde optique par la pointe nanométrique selon trois effets : la diffraction due au manche de la pointe, la diffraction due à la nanoparticule terminant la pointe et la diffraction due à la rupture brutale de la continuité de la pointe selon son axe (la *fin* de la pointe). Nous avons pu prouver ceci grâce à une étude poussée de l'influence des paramètres du laser (polarisation, longueur d'onde) couplée à des simulations numériques. Ces études sont de première importance pour les analyses en *La-APT*. Elles ont très vite profité aux utilisateurs des instruments. En effet il y a quelques années de cela, les instruments de *production* (LATAP, LAWATAP) étaient utilisés uniquement avec la longueur d'onde fondamentale du laser (1030 nm) bien que la seconde et la troisième harmonique soient disponibles. Après avoir montré que les analyses pouvaient être meilleures avec d'autres longueurs d'onde, un système facilitant le changement de longueur d'onde a été installé. Aujourd'hui, l'utilisateur choisit la longueur d'onde la plus adaptée au matériau qu'il

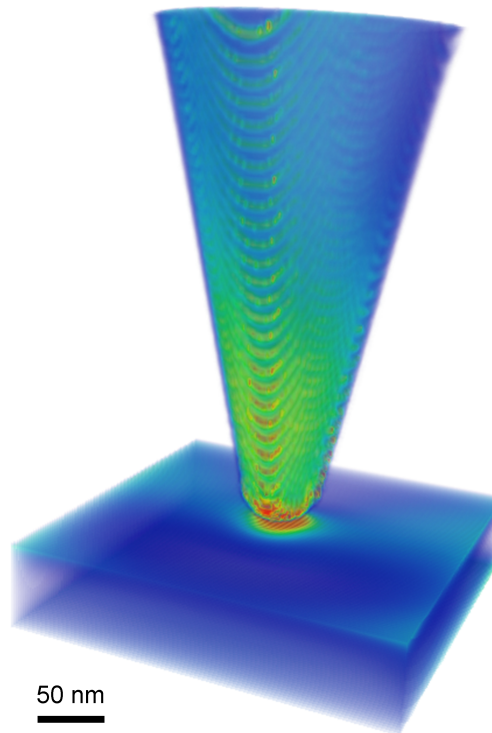


FIGURE IV.12 – Carte d’absorption d’une pointe d’or située à 1 nm d’un substrat d’or ($\lambda = 532$ nm, polarisation axiale, $R = 30$ nm, $\gamma = 12.5^\circ$).

souhaite analyser.

Dernier point, nous avons développé un modèle thermique à deux températures qui sert de pont entre les cartes d’absorption calculées numériquement et la dynamique d’évaporation d’une pointe en La-APT. Celui-ci permet de retrouver les différents résultats expérimentaux présentés tout au long de ce mémoire.

Ces résultats sont aussi d’une grande importance dans d’autres champs comme l’émission d’électrons par effet de champ assisté par laser ou en microscopie en champ proche. La brillance et la taille des impulsions électroniques ultra-courtes sont clairement reliées aux propriétés d’absorption de l’émetteur par effet de champ [96, 97]. En microscopie en champ proche assisté par impulsion laser, le confinement de l’absorption peut expliquer les divergences expérimentalement observées lorsque la longueur d’onde du laser ou la forme de la pointe est changée [98]. Des cartes d’absorption telles que présentées en FIG. IV.12 doivent être insérées dans les modèles d’expansion thermique des pointes [59, 99, 100].

Finalement, avons-nous tout compris des interactions laser-pointe en La-APT ? La réponse est non : cette étude s’est volontairement arrêtée aux matériaux métalliques. Si, nous avons annoncé que l’instrument fonctionnait pour les matériaux semi-conducteurs, voir isolants, au regard de ce travail de thèse, ces résultats ne sont pas explicables. En effet, l’analyse en La-APT de matériaux tels que des oxydes de silicium [101] ou des oxydes de zinc [102] se réalise facilement en LAWATAP à $\lambda = 343$ nm, en utilisant un éclairage laser analogue à celui utilisé pour des métaux. Cependant, à cette longueur d’onde, l’énergie des photons est bien

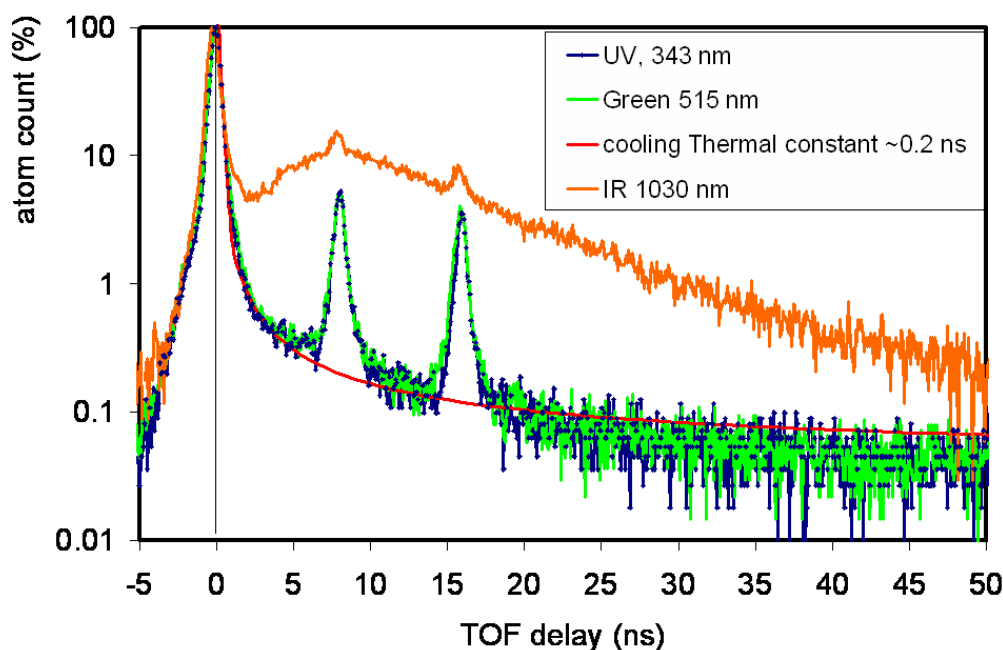


FIGURE IV.13 – Analyse d'une pointe de silicium en LAWATAP à différentes longueurs d'onde

inférieure au gap de ces matériaux, ils ne devraient pas absorber d'énergie et s'évaporer tel que nous venons de le discuter tout au long de ce manuscrit.

De même pour le silicium, des analyses se font maintenant de façon routinière à différentes longueurs d'onde [103, 104], en utilisant aussi des conditions d'éclairement analogues aux métaux. La FIG. IV.13, reporte des spectres de masse réalisés en LAWATAP sur une même pointe de silicium pour $\lambda = 1030$, 515 et 343 nm. On observe pour $\lambda = 515$ et 343 nm d'onde des spectres identiques et très bien résolus, c'est à dire que la pointe se refroidit très vite. Un rapide calcul nous apprend que pour refroidir si vite, la pointe est au maximum chauffée sur une zone de 70 nm c'est à dire beaucoup plus localisée que dans le cas d'un métal. Notre modèle n'est pas capable d'expliquer cela. À $\lambda = 1030$ nm, à la dynamique très rapide d'évaporation, se rajoute un phénomène plus lent attribué à la recombinaison retardée des porteurs. Ce phénomène a été étudié dans une thèse précédente [104] et fait toujours l'objet d'une investigation poussée. Finalement d'après des simulations FDTD d'absorption réalisées sur une pointe de silicium, très peu d'énergie est absorbée pour $\lambda = 1030$ nm et $\lambda = 515$ nm, environ un centième de l'énergie absorbée pour un métal.

Plusieurs hypothèses ont été soulevées pour expliquer l'absorption anormalement forte et très localisée sur le silicium, comme le *band bending*, des gaps de surface ou une absorption par les défauts. C'est dans cette voie que de nouveaux travaux autant expérimentaux que théoriques sont actuellement menés.

Annexe A

Optique des métaux

Dans cette partie, les propriétés optiques des métaux seront décrites brièvement en utilisant un modèle classique pour aboutir à une expression simplifiée des champs. Pour plus de détails, il conviendra au lecteur de se reporter à des ouvrages de référence tels que le *Principles of Optics* de M. Born et E. Wolf [51].

Considérons les équations fondamentales de l'électrodynamique classique appliquées à un milieu conducteur homogène isotrope, les *équations de Maxwell dans les milieux* :

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (\text{A.2})$$

$$\operatorname{rot} \vec{F} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \quad (\text{A.3})$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} \quad (\text{A.4})$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Ces équations décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu en liant le champ électrique \vec{F} , l'excitation magnétique \vec{H} , l'induction magnétique \vec{B} et le déplacement électrique \vec{D} . Étant donné que l'on se place dans le cadre de l'étude des métaux qui ont des électrons libres, interviennent également le courant électrique libre j et la densité de charges ρ . Les vecteurs des champs excitateurs, électrique et magnétique (\vec{F} et \vec{H}) sont également reliés aux vecteurs \vec{D} et \vec{B} par respectivement la permittivité du milieu ϵ^1 et la

1. ϵ représente la réponse en polarisation du milieu soumis à un champ à un champ électrique

perméabilité relative μ^2 :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{F} \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\text{A.6})$$

Si on considère la conductivité du matériau σ , et qu'il n'y a pas accumulation de charge ($\rho = 0$ on a alors alors :

$$j = \sigma \vec{F} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{div } \vec{F} = 0 \quad (\text{A.8})$$

En réécrivant les équations A.3 et A.4 à l'aide de A.5, A.6 et A.8 et en les combinant on peut éliminer \vec{H} et obtenir l'équation différentielle pour \vec{E} satisfaisant la propagation des ondes :

$$\nabla^2 \vec{F} = \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{F}}{\partial t^2} + \frac{4\pi \mu \sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{F}}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$

Le terme en $\partial \vec{F} / \partial t$ implique que l'onde est amortie, c'est à dire qu'elle va subir une atténuation progressive au fur et à mesure qu'elle se propage dans le métal. Si l'hypothèse harmonique est faite, c'est à dire que tous les champs sont proportionnels à $e^{i\omega t}$ où ω est la pulsation du champ, on obtient $\vec{F} = \vec{F}_0 e^{i\omega t}$. En injectant dans A.9 on obtient :

$$\nabla^2 \vec{F} + \tilde{k}^2 \vec{F} = 0 \quad (\text{A.10})$$

On obtient alors une équation d'onde analogue au cas des matériaux diélectriques, avec un nombre d'onde complexe \tilde{k} qui prend en compte l'atténuation de l'onde dans le médium. Si en suivant la même analogie on peut exprimer \tilde{k} en fonction d'un indice diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}$:

$$\tilde{k} = \frac{\omega^2 \mu}{c^2} \tilde{\epsilon}(\omega)$$

où

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + i \frac{4\pi \sigma(\omega)}{\omega}$$

$\epsilon(\tilde{\omega})$ permet de décrire les propriétés optiques du métal, ses coefficients d'absorption et de diffusion. En suivant la même logique, on définit un indice de réfraction complexe : $\tilde{n} = \sqrt{\mu \tilde{\epsilon}}$, on peut l'exprimer en fonction d'une partie réelle et d'une partie imaginaire pure :

$$\tilde{n} = n(1 + i\kappa)$$

où n et κ sont des réels. On appelle κ le *coefficient d'atténuation*. En effet si on injecte cette expression dans une onde plane progressive monochromatique se propageant selon l'axe z et

2. μ représente la réponse d'un milieu soumis à un champ magnétique.

avec $\tilde{k} = c \cdot \tilde{n} / \omega$:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{F}_0 e^{i[\tilde{k}z - \omega t]} \\ \vec{F} &= \vec{F}_0 e^{-\frac{\omega}{c} n \kappa z} e^{i[\frac{\omega}{c} z - \omega t]}\end{aligned}$$

On en déduit alors l'intensité I , la moyenne temporelle de la puissance lumineuse :

$$\begin{aligned}\mathcal{I} &= \frac{1}{\mu_0} \vec{F} \cdot \vec{F}^* \\ \mathcal{I} &= \frac{1}{2\mu_0 c} F_0^2 \cdot e^{-2\frac{\omega}{c} n \kappa z}\end{aligned}$$

Soit en utilisant $\omega = 2\pi c / \lambda$, où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide :

$$\mathcal{I} = \frac{1}{2\mu_0 c} F_0^2 \cdot e^{-\frac{4\pi}{\lambda} n \kappa z} \quad (\text{A.11})$$

L'exponentielle réelle correspond alors à une décroissance en intensité de l'onde électromagnétique. On peut alors montrer la profondeur de peau s_{opt} c'est à dire la distance pour laquelle l'intensité de l'onde électromagnétique tombe à $1/e$ de sa valeur est :

$$s_{opt} = \frac{\lambda}{4\pi n \kappa}$$

On peut aussi montrer que le coefficient de réflexion \mathbf{R} d'une onde électromagnétique en incidence normal sur une surface plane métallique s'exprime :

$$\mathbf{R} = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|$$

Annexe B

Détail de calculs

B.1 Calcul de l'évolution de la température à l'extrémité de la pointe

On a d'après l'équation II.5

$$\begin{aligned}T(t, z = 0) &= T_0 + \frac{T_{rise}}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \\T(t, z = 0) &= \frac{T_{rise} + T_0 \times \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \\T(t, z = 0) &= \frac{T_{rise} + T_0 - T_0 + T_0 \times \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \\T(t, z = 0) &= \frac{T_{rise} + T_0 + T_0 \times \left(\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}} - 1\right)}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \\T(t, z = 0) &= \frac{T_{rise}}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \left[1 + \frac{T_0}{T_{rise}} + \frac{T_0}{T_{rise}} \times \left(\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}} - 1\right) \right]\end{aligned}$$

Vu que $T_0 \ll T_{rise}$ et $t/\tau_{cooling} \ll 1$ alors $\frac{T_0}{T_{rise}}$ et $\left(\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}} - 1\right)$ sont des termes d'ordre 1. $\frac{T_0}{T_{rise}} \times \left(\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}} - 1\right)$ est donc un terme d'ordre 2 qui peut être négligé. Ainsi on obtient :

$$T(t, z = 0) \approx \frac{T_0 + T_{rise}}{\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \quad (\text{B.1})$$

B.2 Calcul de la vitesse d'évaporation

$$\varphi_{at/imp} = \int_{t=0}^{t=+\infty} N \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-Q_n(F_{DC}) \cdot \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{k_B T_{max}}\right) dt$$

Soit le changement de variable

$$X = \frac{-Q_n(F_{DC}) \cdot \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{k_B T_{max}}$$

$$dX = \frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B T_{max} \cdot \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}} \cdot \frac{dt}{\tau_{cooling}} = \left(\frac{Q_n(F_{DC})}{k_B T_{max}}\right)^2 \cdot \frac{1}{X} \cdot \frac{dt}{\tau_{cooling}}$$

alors on peut effectuer le calcul en intégrant par partie

$$\begin{aligned} \varphi_{at/imp} &= N \cdot \nu \cdot \tau_{cooling} \cdot \left(\frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})}\right)^2 \cdot \int_{X=1}^{X=+\infty} X \cdot \exp(X) dX \\ \varphi_{at/imp} &= N \cdot \nu \cdot \tau_{cooling} \cdot \left(\frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})}\right)^2 \cdot [e^X \cdot (X - 1)]_{X=1}^{X=+\infty} \\ \varphi_{at/imp} &= N \cdot \nu \cdot \tau_{cooling} \cdot \left(\frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})}\right)^2 \cdot \left[e^{\frac{-Q_n(F_{DC}) \cdot \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{k_B T_{max}}} \cdot \left(\frac{-Q_n(F_{DC}) \cdot \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{k_B T_{max}} - 1 \right) \right]_{t=0}^{t=+\infty} \\ \varphi_{at/imp} &= -N \cdot \nu \cdot \tau_{cooling} \cdot \frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \cdot \left[e^{\frac{-Q_n(F_{DC}) \cdot \sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}}}{k_B T_{max}}} \cdot \left(\sqrt{1 + 2\frac{t}{\tau_{cooling}}} + \frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \right) \right]_{t=0}^{t=+\infty} \\ \varphi_{at/imp} &= -N \cdot \nu \cdot \tau_{cooling} \cdot \frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \cdot \left[0 - e^{\frac{-Q_n(F_{DC})}{k_B T_{max}}} \cdot \left(1 + \frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \right) \right] \end{aligned}$$

Or $\frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \ll 1$ soit

$$\varphi_{at/imp} = N \cdot \nu \cdot \tau_{cooling} \cdot \frac{k_B T_{max}}{Q_n(F_{DC})} \cdot e^{\frac{Q_n(F_{DC})}{k_B T_{max}}} \quad (\text{B.2})$$

Annexe C

Dispositifs expérimentaux

C.1 Les sondes atomiques et dispositifs optiques

Plusieurs sondes atomiques tomographiques équipées de laser ultra rapide ont été utilisées au cours de ce travail, le *LaWATAP*¹, le prototype d'un instrument commercialisé par CA-MECA, le *LaTAP*² et le *banc de test*. Sur les trois instruments, la température de la pointe peut être fixée de 13K à 100K voir à température ambiante, et le potentiel électrique appliqué à la pointe monté jusqu'à 14 kV. L'incidence du faisceau sur la pointe est perpendiculaire à l'axe de la pointe, ce qui permet d'orienter la direction du champ électrique du laser soit parallèlement à l'axe de la pointe (*polarisation axiale*) soit perpendiculairement à l'axe de la pointe (*polarisation transverse*).

C.1.1 LaWATAP

Le *LaWATAP* est un instrument commercial. Son principal avantage est son grand angle de collection d'ions à l'aide d'un détecteur aDLD [15] de 8 cm de diamètre placé à 11 cm de la pointe. Le détecteur aDLD (*advance Delay Line Detector*), est un détecteur de particule à la fois sensible à la position et à l'instant de l'impact de l'ion avec une grande précision. Ses performances sont décrites plus précisément dans la partie C.2.

Cet instrument est équipé d'un laser sPulse HR de la société Amplitude. C'est un laser femtoseconde à cristal d'Ytterbium et amplifié par une cavité régénérative (longueur d'onde $\lambda = 1030$ nm, durée d'impulsion $\tau_{laser} \approx 500$ fs, fréquence de répétition $f = 100$ kHz, énergie par impulsion 16 μ J). Un système optique développé en collaboration avec Amplitude permet de générer la seconde et la troisième harmonique ($\lambda_{2nd} = 515$ nm et $\lambda_{3eme} = 343$ nm), de filtrer

1. Laser assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe
2. Laser Assisted Tomographic Atom Probe

et de focaliser le faisceau sur l'extrémité de la pointe sur un spot d'un diamètre de 15 – 30 μm .

Le *LAWATAP* est un instrument utilisé de manière quotidienne par de nombreux chercheurs du laboratoire. Par conséquent, toute modification trop importante du système, en vue d'effectuer certaines expériences, est interdite. De plus le laser peu puissant ne permet pas de modifier beaucoup ses paramètres. C'est pour cela qu'une grande partie des expériences s'est effectuée sur le *banc de test*.

C.1.2 LaTAP

Le *LaTAP* (Laser assisted Tomographic Atom Probe) est à l'origine la première sonde tomographique mise au point au laboratoire. Elle a été mis à jour récemment, et équipé d'un détecteur aDLD et d'un système laser identique au *LAWATAP*. Les différences notables sont : le détecteur placé beaucoup plus loin de la pointe (40cm) et le taux de répétition du laser limité à 2kHz.

C.1.3 Le Banc de Test

Le *banc de test* est un instrument totalement versatile autant la sonde que le système optique peuvent être modifiés pour effectuer les expériences voulues. La sonde en-elle même n'a pas subi de transformation marquante. Elle est équipée d'un détecteur aDLD de 4 cm de diamètre situé à environ 21 cm de la pointe.

Le laser utilisé est un *integra- ϵ* de *Quantronix*. Il est constitué d'un oscillateur femto-seconde à fibre doublé en fréquence, d'un double étage d'amplification, un régénératif et un multipassage³, et d'un système à réseaux d'étirement et compression de la durée de l'impulsion. Au final, ce laser est capable de générer des impulsions d'une énergie de 2.5 mJ, d'une durée de 130 fs, centré sur la longueur d'onde 789 nm et à un taux de répétition de 1 kHz. L'énergie par impulsion est beaucoup trop importante de base, mais cela permet une grande liberté dans les expériences, et de ne pas avoir besoin de focaliser beaucoup le faisceau sur la pointe.

Divers systèmes ont été adjoint au laser pour les expériences, en particulier un amplificateur paramétrique optique (*OPA : optical parametric amplifier*) et un système pompe-sonde.

3. constitués de cristaux Titane :Saphir pompés par un laser nanoseconde de puissance *Nd : YLF*

C.1.4 Amplificateur Paramétrique Optique

L'OPA permet de changer la longueur d'onde issue du laser. Il est basé sur la génération de superfluorescence dans un cristal non-linéaire puis sur l'amplification de celle-ci par amplification paramétrique [105]. L'OPA utilisé, un TOPAS de Light Conversion, permet de générer de la lumière de longueur d'onde plus grande que l'onde incidente, de 1100 nm à 2600 nm. Ensuite un système de cristaux non linéaire permet obtenir, par génération de seconde harmonique ou de somme de fréquence, les longueurs d'onde de 260 nm à 1100 nm. La lumière ainsi générée possède des caractéristiques proches du faisceau laser d'entrée (largeur spectrale, durée d'impulsion, taux de répétition) uniquement la longueur d'onde est modifiée. Un système de filtre permet de s'assurer que uniquement la longueur d'onde souhaitée est utilisée. Un système composé de deux lames de phase demi-onde et d'un polariseur *Glan-Thomson* est utilisé pour régler l'énergie des impulsions (mesurée à l'entrée de la sonde par un puissance mètre) et pour tourner la polarisation linéaire de la lumière. La FIG. C.1 donne une idée du montage expérimental utilisé.

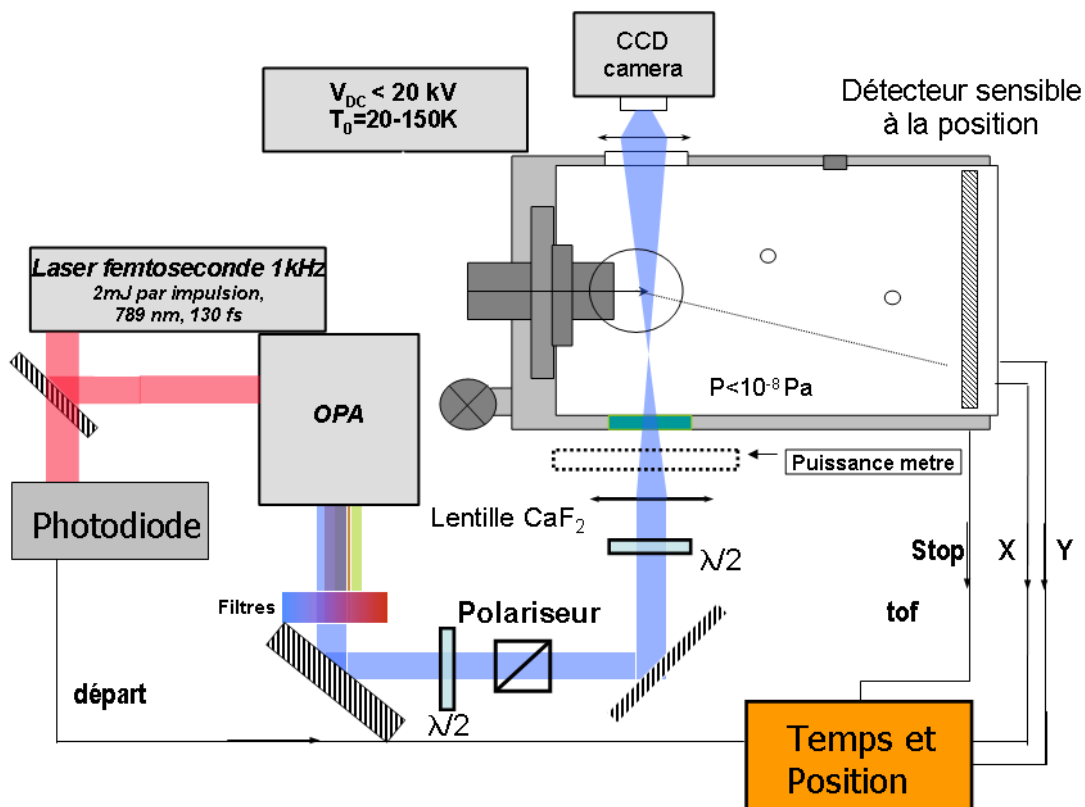


FIGURE C.1 – Montage expérimental, utilisant l'OPA pour effectuer les analyses en sonde laser à différentes longueurs d'onde. La lumière issue de l'OPA est filtrée. Le système composé d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) et d'un polariseur permet de régler finement l'énergie, et de fixer une polarisation linéaire. Un puissance mètre est placé juste devant l'entrée de la sonde pour mesurer l'énergie des impulsions laser avant chaque nouvelle expérience. La seconde lame de phase est achromat et permet de faire varier l'angle de polarisation θ de la lumière par rapport à l'axe de la pointe tout en maintenant la polarisation linéaire.

C.1.5 Système pompe-sonde

Le système de pompe-sonde permet de générer à partir d'une impulsion laser, deux impulsions lumineuses décalées dans le temps d'un retard variable. La génération des deux impulsions se fait au moyen d'une lame séparatrice, qui permet de diriger le faisceau dans les deux bras du système. Chacun des faisceaux effectue un aller-retour dans son bras, avant que les deux soient superposés (spatialement) au niveau de la lame séparatrice. Le retard entre les deux impulsions est fixé par le chemin optique que suit chacun des faisceaux. Si l'un des faisceaux (la *sonde*) suit un chemin optique plus grand de x_0 , alors il aura un retard de $\tau_{PP} = \frac{x_0}{c}$ par rapport au premier faisceau, la *pompe*. La distance parcourue par le faisceau sonde est précisément contrôlée par une platine de translation motorisée longue de 20 cm permettant d'effectuer des déplacements par pas de $0.5 \mu\text{m}$. Cela permet d'obtenir un retard variable entre les impulsions de 0 à 1.3 ns par pas de 3.3 fs.

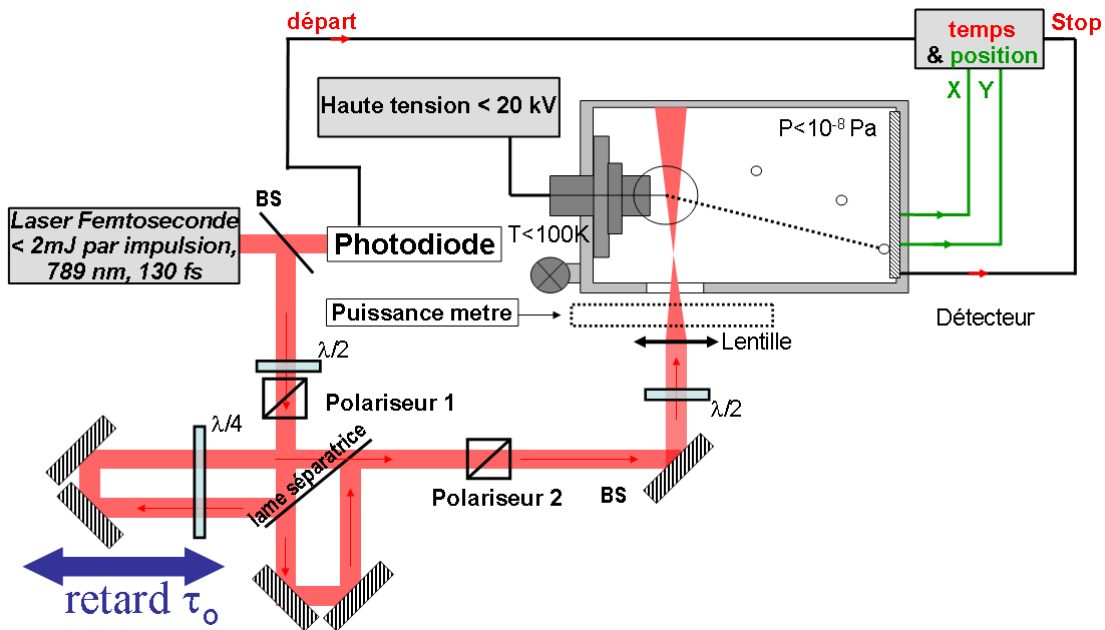


FIGURE C.2 – Montage expérimental utilisé pour les mesures pompe sonde. L'énergie des impulsions est réglée avant le système de pompe-sonde par une lame demi-onde et un polariseur. Une lame sépare ensuite le faisceau en deux composantes de même énergie, et les dirige vers les deux bras du système. Dans chacun des bras, les faisceaux pompe et sonde effectuent un aller-retour avant d'être spatialement superposés au niveau de la lame séparatrice. Dans le bras de sonde, le miroir coin-cube est mobile ce qui permet de contrôler le retard de la sonde sur la pompe. De plus, le faisceau sonde effectue un aller-retour dans une lame quart d'onde, ce qui est équivalent à un simple passage dans une lame demi onde. On peut faire varier l'angle de polarisation de la sonde indépendamment de celui de la pompe. Cela permet d'effectuer des expériences avec des polarisations différentes pour les deux impulsions ou bien, si le deuxième polariseur est utilisé, de faire varier la puissance de la sonde.

C.2 Performances du détecteur spatial résolu en temps

L'ensemble des expériences effectuées en sonde atomique au cours de ce travail ont utilisé un détecteur de particule résolu en temps et sensible à la position, l'*aDLD*. Ce détecteur a de plus des capacités avancées pour détecter des arrivées simultanées de particules tout en attribuant la bonne position. Il a été récemment mis au point au sein du laboratoire[15]. C'est un système de détection basé sur un jeu de galette de microcanaux en chevrons (*MCP* : *Microchannel plate*) placé devant un détecteur *DLD* avec numérisation des signaux.

Le jeu de *MCP* permet de détecter l'ion unique selon le même principe qu'un photo multiplicateur, c'est un amplificateur de charge. L'ion, qui possède une énergie cinétique de plusieurs *keV*, provoque l'émission de plusieurs électrons secondaires lors de son impact dans un micro-canal de la galette d'entrée. La différence de potentiel appliqué aux galettes⁴ accélère les électrons émis vers l'arrière du détecteur le long du micro-canal et les différents impacts des électrons secondaires avec le micro-canal provoquent l'émission de nouveaux électrons, multipliant ainsi le signal. La seconde galette permet de multiplier la quantité d'électrons générée et d'amplifier ainsi le signal. Au final, la mesure différentielle du courant d'alimentation du détecteur permet de mesurer l'instant de d'arrivé de l'ion. Le taux de réussite de environ 60 %, correspondant à la probabilité qu'a un ion de rentrer dans un des microcanaux de la galette. De plus les électrons générés sont éjectés du jeux de galette sous la forme d'une gerbe d'électron dont la localisation dépend de la position d'arrivée de la particule à l'entrée du détecteur. Le *DLD* situé derrière le montage de galette permet de localiser précisément cette gerbe d'électrons.

Le *DLD* (*Delay Line Detector*) est un détecteur à ligne à retard constitué d'un double réseau de fils (une paire enroulée horizontalement l'autre verticalement, pour former un repère *xy*). La gerbe d'électrons issu des *MCP* déclenche, sur chaque paire de fils, une impulsion électrique se propageant ensuite aux extrémités de la paire. La position de l'impact de la particule sur le détecteur est ainsi transformée en 4 signaux temporels. La mesure du temps nécessaire pour atteindre chaque extrémité permet de remonter aux coordonnées de l'impact de l'ion à l'entrée du détecteur.

De plus les signaux issus des *MCP* et du *DLD* sont numérisés sur une base de temps très fine. Un algorithme de déconvolution des signaux permet de mesurer avec grande précision l'instant d'arrivé des ions, et de localiser les impacts d'ions, mêmes multiples, sur l'ensemble de la surface avec un temps mort de 1.5 ns. On estime à partir des mesures effectuées en sonde que la résolution temporelle de l'ensemble du spectromètre⁵ est de environ 300 ps.

4. la face d'entrée des galettes est à un potentiel électrique de environ -3 kV et la face arrière à environ -1 kV

5. système de détection de l'instant d'arrivée des ions + déclenchement de l'instant de départ par le passage de l'impulsion laser dans une photodiode rapide

C.2.1 Correction des longueurs de vol

Une sonde atomique est un instrument qui sert à mesurer la masse d'un atome évaporé par spectrométrie à temps de vol. Dans une sonde atomique 3D, l'angle de vu est loin d'être négligeable (40° sur le LAWATAP, 11° sur le banc de test), ainsi la longueur de vol est dépendante de la position de l'impact.

Une étude a été menée au cours de ce travail pour déterminer la meilleur façon de prendre en compte cette variation de longueur de vol. En effet, un isotope unique doit en moyenne donner lieu à la même mesure de masse sur l'ensemble du détecteur et ceci tout au long de l'analyse. Le rapport $\frac{M}{n}$ d'un isotope donné n fois chargés étant précisément connu via des tables, on peut utiliser cette information pour calculer une carte des longueurs de vol sur le détecteur à partir de l'équation I.7 :

$$L(x, y) = t_{vol} \sqrt{\frac{2eV_{DC}}{\left(\frac{M}{n}\right)}} \quad (\text{C.1})$$

avec

- t_{vol} le temps de vol mesuré de l'ions
- e est la charge élémentaire
- V_{DC} est le potentiel électrique appliqué à la pointe pour l'ion détecté

Ce calcul est effectué pour chacune des détections dues à l'isotope considéré et la moyenne de $L(x, y)$ est calculée pour chaque élément de surface du détecteur. Cela permet d'aboutir à une carte telle que présentée en FIG. C.4 (a). Comme on pouvait s'y attendre un fort effet géométrique est observé dû à l'allongement des longueurs de vol par effet "Pythagore". La prise en compte de cet effet donne lieu à un calcul de la masse tel que présenté en FIG. C.4 (b) et un spectre de masse présenté en FIG. C.3. On se rend compte que cette simple correction ne suffit pas. Bien que le long de l'axe x la masse moyenne soit à peu près constante, le long de l'axe y celle-ci varie de quelques dixièmes d'uma, la résolution en masse d'une analyse est alors fortement dégradée. Cela donne l'impression que la longueur de vol est plus courte pour rejoindre le bas du détecteur que le haut.

En effet rien ne garantit que la distance entre la pointe et le centre du détecteur soit la distance la plus courte ni que le détecteur est parfaitement perpendiculaire à l'axe de la pointe, ou encore qu'il est parfaitement plan. Il est nécessaire d'établir des méthodes de correction de la longueur de vol plus fines. Plusieurs approches ont été développées. Le principe est toujours le même, une première passe de calcul est effectuée avec une méthode simple telle que celle décrite précédemment. Ensuite pour un élément donné, facilement identifiable grâce à la première passe de calcul, la masse moyenne est évaluée en différent point du détecteur. Et une correction est appliquée et généralisée à l'ensemble des ions détectés.

Une première méthode est basée sur le découpage du détecteur en $N \times N$ cellules carrées de même taille comme présenté sur la FIG. C.4 (d). La masse moyenne d'un élément considéré

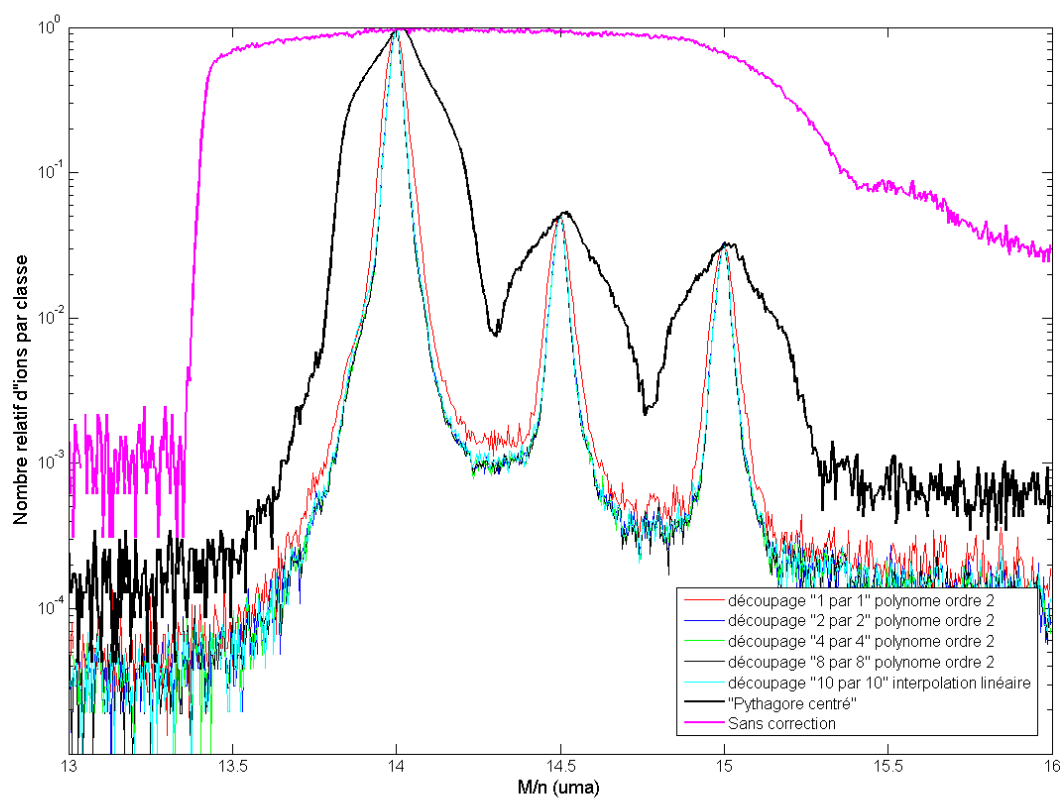


FIGURE C.3 – Étude des différentes corrections de spectre de masse sur une analyse d'une pointe en Silicium sur le LAWATAP

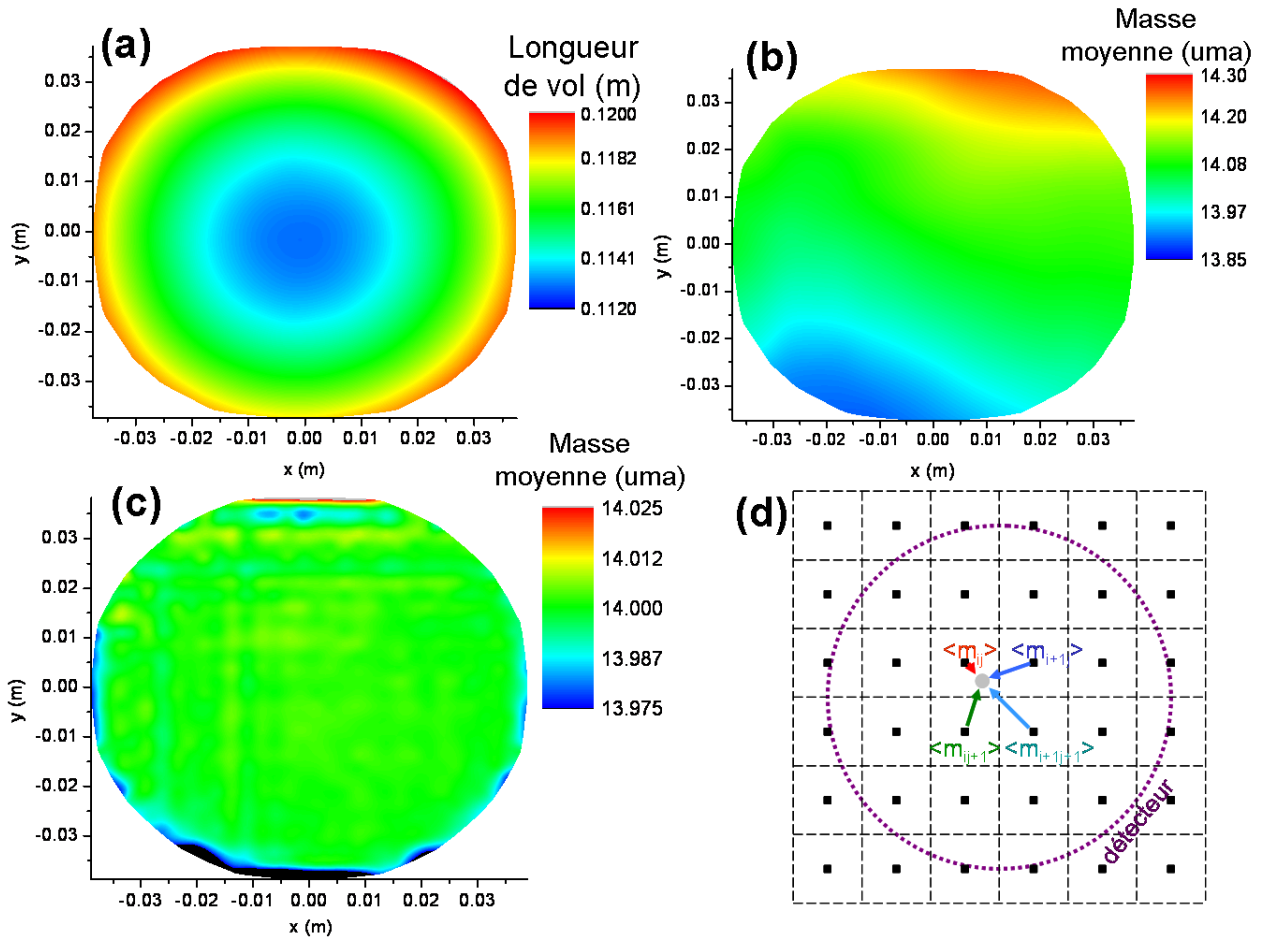


FIGURE C.4 – Études de corrections basiques sur l'analyse d'une pointe de silicium en LAWATAP. L'ensemble de l'étude a été effectuée sur le pic majoritaire du spectre de masse, à savoir le pic $^{28}\text{Si}^{2+}$.

En (a), calcul de la longueur de vol en fonction de la position sur le détecteur afin que la mesure de la masse moyenne de $^{28}\text{Si}^{2+}$ soit égale à 14 uma sur l'ensemble de la surface de détection.

En (b), calcul de la masse moyenne en fonction de la position sur le détecteur en considérant une correction géométrique simple (Pythagore).

En (c), calcul de la masse moyenne en fonction de la position sur le détecteur en considérant une interpolation bilinéaire sur un découpage en 10×10 du détecteur. La masse moyenne sur le détecteur est constante et à la valeur attendu (14) sauf sur les bords.

En (d), schéma de la méthode d'interpolation bilinéaire. Le détecteur est divisé en $N \times N$ cellules (ici $N = 6$) tel que présenté dans la figure. Le calcul de la masse de l'ion arrivé sur le détecteur (en gris) tient compte du décalage de la masse moyenne par rapport à la masse attendue des 4 cellules les plus proches.

est calculée dans chacune des cellules et attribuée au centre de la cellule. Sur chaque centre de cellule, on calcule la correction relative à appliquer pour que la masse moyenne au centre de la cellule soit égale à la masse attendue. Enfin pour l'ensemble de l'analyse, la correction appliquée à chacun des ions détectés est l'interpolation bilinéaire des corrections relatives calculées sur les 4 centres de cellules les plus proches.

La carte de la mesure de la masse moyenne en fonction de la position sur le détecteur est présentée en FIG. C.4 (d). Dans l'ensemble, cette méthode permet d'obtenir tout le détecteur la masse attendue. Cependant, sur les bords du détecteur des erreurs de mesure sont commises. On explique cela par le fait que la masse moyenne calculée dans chaque cellule est attribuée au centre de la cellule et non pas au barycentre des positions des atomes détectés dans la cellule. Ainsi comme le montre bien la FIG. C.4 (d), au bord du détecteur uniquement une partie de la cellule contiendra des atomes. L'interpolation bilinéaire étant effectuée sur ces centres fixes et non pas sur les barycentres, une erreur est commise, biaisant la méthode. Ce problème peut être évité en ne sélectionnant au final que les atomes éloignés d'au moins une demi-cellule du bord du détecteur et obtenir des résultats très satisfaisants.

Conscient de ces lacunes, nous avons développé une nouvelle méthode. Celle-ci est basée sur le calcul de la longueur de vol nécessaire pour que l'élément souhaité ait en moyenne la masse voulue en fonction de la position sur le détecteur. Cela est effectué par un polynôme d'ordre 2 à deux dimensions (x, y sur le détecteur) dont les coefficients sont évalués pour minimiser l'erreur de masse au sens des moindres carrés. En effet, au vu de la carte des longueurs de vol en FIG. C.4 (a), un polynôme du type $L(x, y) = L_0 + a \cdot x + b \cdot x^2 + c \cdot y + d \cdot y^2 + e \cdot x \cdot y$ doit permettre d'obtenir une bonne correction comme le montre la FIG. C.5(1 × 1). On se rend compte que la correction n'est pas mauvaise, mais des variations de la masse moyenne d'ordre supérieurs sont alors visibles.

Ensuite, pour prendre en compte ces variations plus fines, on peut au choix augmenter l'ordre du polynôme de correction de $L(x, y)$ utilisé ou le calculer plus localement sur un découpage du détecteur. C'est cette dernière solution que nous avons choisie, et les résultats sur la même analyse sont présentés pour des découpages du détecteur allant de 1×1 à 8×8 . On se rend compte au final qu'on arrive à limiter les variations de masse moyenne sur l'ensemble du détecteur à quelques millièmes, soit beaucoup moins que la dispersion du pic dans le spectre de masse.

C.2.2 Performance lors de la détection d'évènements multiples

Le détecteur utilisé, l'aDLD, possède une capacité très avancée de séparation des arrivées multiples de particules sur dans des dynamiques de temps très proches, cela autant sur les signaux de MCP que sur les signaux du DLD. Cela est possible grâce à un algorithme qui est

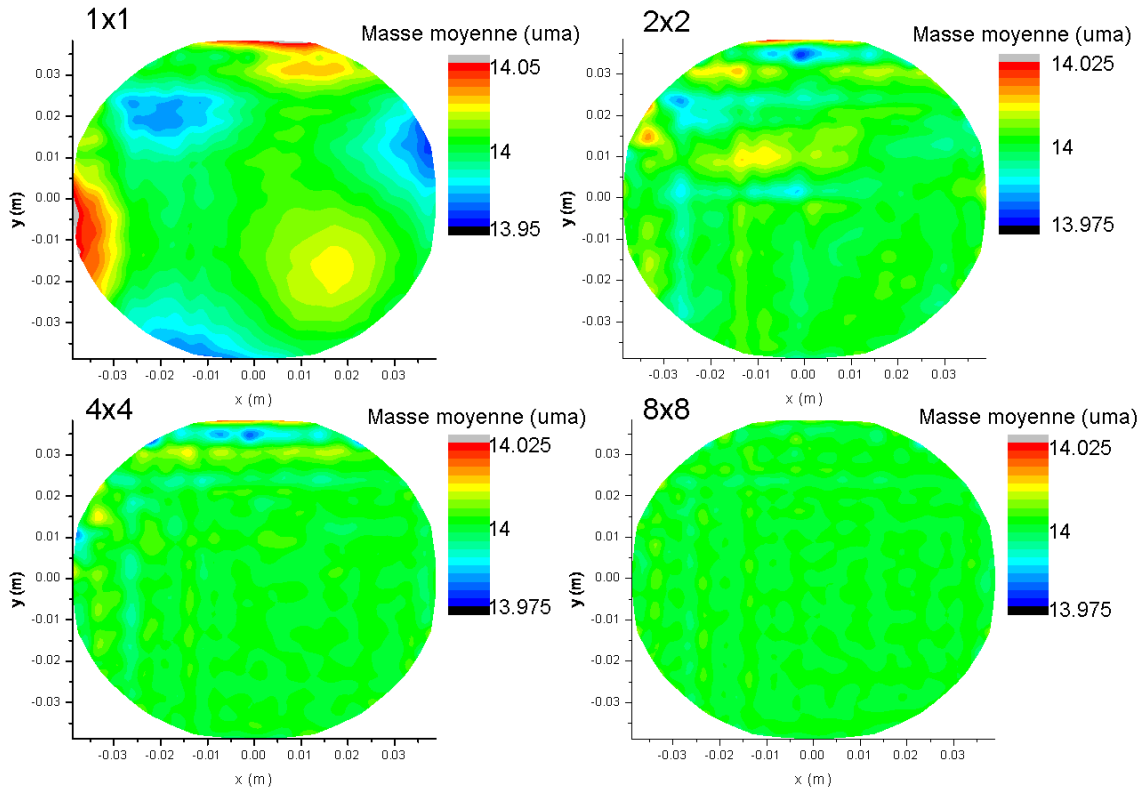


FIGURE C.5 – Cartes de la masse moyenne du pic $^{28}\text{Si}^{2+}$ mesuré sur le détecteur après correction du second ordre pour différent découpage. Le détecteur a été découpé de 1×1 section (en haut à gauche) à 8×8 sections de tailles égales (en bas à droite)

capable de séparer des signaux même superposés. Il est ainsi possible de détecter simultanément des particules arrivant sur le détecteur à des positions proches de quelques millimètres ou dans une fenêtre temporelle très petite, jusqu'à 1.5 ns .

Cependant la détection d'évènements simultanés n'est pas sans conséquence sur la précision temporelle. On peut remarquer sur la FIG. C.3 que les différents pics des spectres corrigés sont tous épaulés sur la gauche. Une étude a été menée pour comprendre l'origine de cet épaulement. En FIG. C.6 (a), le pic $^{28}\text{Si}^{2+}$ a été représenté. Sur la même figure, le pic a été représenté en ne filtrant que les *monocoups*, c'est à dire, les ions détecté seuls, et en *multicoups*, dans ce cas, une impulsion laser a donné lieu à la détections de plusieurs ions. On remarque que le spectre des *monocoups* est bien symétrique sans épaulement avec un front de montée très rapide. Le spectre *multicoups* est responsable à lui seul de l'épaulement observé. Une étude, plus poussée présentée en FIG. C.6 (b), montre que plus la multiplicité de la détection est grande plus l'épaulement sur le front de montée est grand. Néanmoins, cela n'affecte les mesures que à la base du pic au dessous de la largeur à 10% du maximum.

Finalement en Fig C.6 (c), un dernier travail à été mené pour évaluer quelle proportion des détections multiples dégrade les mesures. Nous avons retranché au spectre des multicoups, le spectre des monocoups étant considéré comme parfait. On fait alors apparaître un spectre des ions erronés, il représente environ 15% du nombre d'ions multicoups. Les erreurs commises

peuvent être dues à une perte de précision, mais aussi à une mauvaise attribution des signaux reçus. Une détection générant cinq signaux (1 pour la mesure de temps, 4 pour la mesure de la position), dès qu'il y a multiplicité, un des signaux peut être attribué au mauvais ion faussant alors la position et provoquant une erreur lors de la correction de la longueur de vol effectivement parcourue par l'ion. Cependant cela n'a lieu que pour très faible proportion des ions. En effet lors de cette analyse en LAWATAP, seul 15% des détections étaient multiples et uniquement 15% de celle-ci sont faussées.

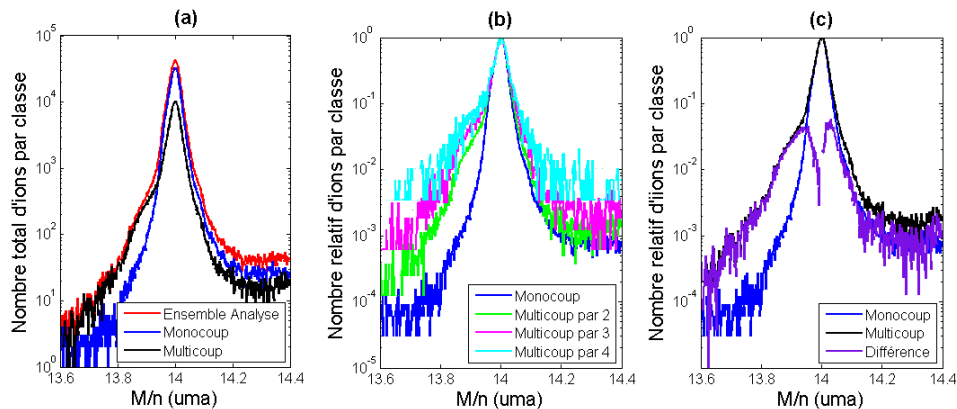


FIGURE C.6 – Influence des détections multiples sur la résolution en masse, étude sur le pic $^{28}\text{Si}^{2+}$ d'une analyse sur du silicium en LAWATAP.

En (a) on remarque que le pic issu de l'ensemble de l'analyse (rouge) est épaulé sur la gauche. En décomposant ce pic d'un côté en ne prenant que les détections d'ions unique (monocoup en bleu), d'un autre côté uniquement les détections de multiples ions (multicoups en noir), on constate que l'épaulement est uniquement dû aux détections multiples.

En (b), le spectre a été représenté en fonction de la multiplicité (ils sont tous normés pour que le maximum soit égal à 1), on constate ainsi que plus le nombre d'évènements simultanés est grand plus le pic est large et donc plus la résolution en masse est dégradée. Cependant cette dégradation n'est sensible que pour la largeur du pic au dessous de 10%.

En (c), les spectres normés des monocoups uniquement (bleu) et des multicoups uniquement (en noir). On constate qu'il se superpose très bien jusqu'à l'épaulement du spectre des multicoups. Ainsi la soustraction des deux spectres nous donne une information quand à la proportion d'évènement moins bien traitée lors d'une détection multiple. Ici environ 14% des évènements multiples sont moins bien traités.

Bibliographie

- [1] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg, “Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles,” *Nature Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 44–47, 2006. 1
- [2] E. W. Müller, “Field desorption,” *Physical Review*, vol. 102, no. 3, pp. 618–624, 1956. 3
- [3] E. W. Müller, J. A. Panitz, and S. B. McLane, “The atom-probe field ion microscope,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 39, no. 1, pp. 83–86, 1968. 3, 4
- [4] A. Cerezo, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith, “Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, no. 6, pp. 862–866, 1988. 3, 4
- [5] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet, and A. Menand, “The tomographic atom probe : A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, no. 10, pp. 2911–2919, 1993. 3
- [6] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, A. Bostel, A. Menand, and B. Deconihout, “Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, p. 043705, 2006. 3, 4
- [7] J. H. Bunton, J. D. Olson, D. R. Lenz, and T. F. Kelly, “Advances in pulsed-laser atom probe : Instrument and specimen design for optimum performance,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 13, no. 06, pp. 418–427, 2007. 3, 20, 59, 77
- [8] A. Grenier, R. Larde, E. Cadel, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet, and N. Tierce-lin, “Atomic-scale study of tbco2. 5/fe multilayers by laser-assisted tomographic atom probe,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 3, pp. 33912–33912, 2007. 3
- [9] P. Ronsheim, P. Flaitz, M. Hatzistergos, C. Molella, K. Thompson, and R. Alvis, “Impurity measurements in silicon with d-sims and atom probe tomography,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 4, pp. 1547 – 1550, 2008. Proceedings of the Sixteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVI. 3
- [10] D. BLAVETTE, T. AL KASSAB, E. CADEL, A. MACKEL, F. VURPILLOT, M. GILBERT, O. COJOCARU, and B. DECONIHOUT, “Laser-assisted atom probe tomography and nanosciences,” *International journal of materials research*, vol. 99, no. 5, pp. 454–460, 2008. 3

- [11] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, and G. D. W. Smith, *Atom probe Field Ion Microscopy*. Oxford, 1996. 3, 6, 24, 27, 33
- [12] T. Tsong, *Atom-probe field ion microscopy : field ion emission and surfaces and interfaces at atomic resolution*. Cambridge Univ Pr, 1990. 3, 20
- [13] E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*. 1969. 3, 5, 7
- [14] B. Deconihout, *Mise au point de la sonde atomique tomographique*. PhD thesis, Université de Rouen, 1993. 4
- [15] G. D. Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout, “Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, no. 1, p. 013304, 2005. 4, 113, 117
- [16] R. W. Newman, R. C. Sanwald, and J. J. Hren, “A method for indexing field ion micrographs,” *Journal of Scientific Instruments*, vol. 44, no. 10, pp. 828–830, 1967. 4
- [17] D. Blavette, J. Sarrau, A. Bostel, and J. Gallot, “Direction et distance d’analyse à la sonde atomique,” *Revue de Physique Appliquée*, vol. 17, no. 7, pp. 435–440, 1982. 4
- [18] K. Inoue, F. Yano, A. Nishida, H. Takamizawa, T. Tsunomura, Y. Nagai, and M. Hasegawa, “Dopant distributions in n-mosfet structure observed by atom probe tomography,” *Ultramicroscopy*, 2009. 5
- [19] T. Tsong, Y. Liou, and S. McLane, “Methods for a precision measurement of ionic masses and appearance energies using the pulsed-laser time-of-flight atom probe,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 55, p. 1246, 1984. 4
- [20] R. Gomer and L. W. Swanson, “Theory of field desorption,” *The journal of chemical physics*, vol. 38, p. 1613, 1963. 5, 7
- [21] M. Wada, “On the thermally activated field evaporation of surface atoms,” *Surface Science*, vol. 145, pp. 451–465, 1984. 7
- [22] A. V. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. 1976. 12, 23, 80, 86
- [23] F. Vurpillot, B. Gault, A. Vella, M. Bouet, and B. Deconihout, “Estimation of the cooling times for a metallic tip under laser illumination,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 094105, 2006. 13, 24
- [24] A. Cerezo, G. Smith, and P. Clifton, “Measurement of temperature rises in the femtosecond laser pulsed three-dimensional atom probe,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 154103, 2006. 14, 44, 50
- [25] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*. 2003. 14, 15
- [26] N. Beladas, *Spectroscopie femtoseconde cohérente bidimensionnelle dans l’infrarouge*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2002. 15
- [27] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 118–119, Aug 1961. 14

- [28] M. Bass, P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Optical mixing," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 8, p. 18, Jan 1962. 14
- [29] M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, and G. Weinreich, "Optical rectification," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, pp. 446–448, Dec 1962. 14
- [30] A. Vella, F. Vurpillot, B. Gault, A. Menand, and B. Deconihout, "Evidence of field evaporation assisted by nonlinear optical rectification induced by ultrafast laser," *Physical Review B*, vol. 73, no. 16, p. 165416, 2006. 16
- [31] A. Vella, B. Deconihout, L. Marrucci, and E. Santamato, "Femtosecond field ion emission by surface optical rectification," *Physical review letters*, vol. 99, no. 4, p. 46103, 2007. 16, 17
- [32] A. Vella, M. Gilbert, A. Hideur, F. Vurpillot, and B. Deconihout, "Ultrafast ion emission from metallic tip excited by femtosecond laser pulses," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 251903, 2006. 17, 18
- [33] H. F. Liu, H. M. Liu, and T. T. Tsong, "Numerical calculation of the temperature distribution and evolution of the field-ion emitter under pulsed and continuous-wave laser irradiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, p. 1334, 1986. 20, 25, 59, 77
- [34] E. S. Robins, M. J. G. Lee, and P. Langlois, "Effect of optical diffraction on laser heating of a field emitter," *Can. J. Phys.*, vol. 64, p. 111, 1986. 24, 43, 47, 58, 77
- [35] M. J. G. Lee and E. S. Robins, "Thermal relaxation of a laser illuminated field emitter," *Journal of Applied Physics*, vol. 65, p. 1699, 1989. 24, 43, 47
- [36] H. Liu and T. Tsong, "Numerical calculation of the temperature evolution and profile of the field ion emitter in the pulsed-laser time-of-flight atom probe," *Review of Scientific Instruments*, vol. 55, p. 1779, 1984. 24, 77
- [37] B. Gault, A. Vella, F. Vurpillot, A. Menand, D. Blavette, and B. Deconihout, "Optical and thermal processes involved in ultrafast laser pulse interaction with a field emitter," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 9, pp. 713 – 719, 2007. Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium. 24, 88
- [38] S. Graftrom, "Photoassisted scanning tunneling microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 1717, 2002. 24
- [39] G. Kellogg, "Determining the field emitter temperature during laser irradiation in the pulsed laser atom probe," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 5320, 1981. 30
- [40] E. W. Müller, "Das feldionenmikroskop," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 131, no. 1, pp. 136–142, 1951. 30
- [41] A. Cerezo, P. Clifton, A. Gomberg, and G. Smith, "Aspects of the performance of a femtosecond laser-pulsed 3-dimensional atom probe," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 9, pp. 720–725, 2007. 30
- [42] F. Vurpillot, J. Houard, A. Vella, and B. Deconihout, "Thermal response of a field emitter subjected to ultra-fast laser illumination," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, no. 12, p. 125502, 2009. 30, 32, 33, 36

- [43] G. L. Kellogg, "Measurement of activation energies for field evaporation of tungsten ions as a function of electric field," *Physical Review B*, vol. 29, no. 8, pp. 4304–4312, 1984. 34
- [44] K. S. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Trans. Antennas Propagat*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966. 37
- [45] A. Taflove and M. Brodwin, "Numerical solution of steady-state electromagnetic scattering problems using the time-dependent maxwell's equations," *IEEE transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 23, no. 8, pp. 623–630, 1975. 37
- [46] K. B. Crozier, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and C. F. Quate, "Optical antennas : resonators for local field enhancement," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, p. 4632, 2003. 37
- [47] A. Goncharenko, H. C. Chang, and J. K. Wang, "Electric near-field enhancing properties of a finite-size metal conical nano-tip," *ultramicroscopy*, vol. 107, no. 2-3, pp. 151–157, 2007. 37
- [48] Z. B. Wang, B. S. Lukyanchuk, L. Li, P. L. Crouse, Z. Liu, G. Dearden, and K. G. Watkins, "Optical near-field distribution in an asymmetrically illuminated tip sample system for laser-stm nanopatterning," *Applied Physics A Materials Science and Processing*, vol. 89, pp. 363–368, 2007. 38
- [49] J. Berenger, "A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves," *Journal of computational physics*, vol. 114, no. 2, pp. 185–200, 1994. 38
- [50] L. Novotny, R. X. Bian, and X. S. Xie, "Theory of nanometric optical tweezers," *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 4, pp. 645–648, 1997. 39, 45, 69
- [51] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, pp. 633–657. Cambridge University Press, seventh(expended) ed., 1999. 43, 63, 64, 107
- [52] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York, 1983. 43, 52
- [53] M. J. G. Lee, R. Reifenberger, E. S. Robins, and H. G. Lindenmayr, "Thermally enhanced field emission from a laser-illuminated tungsten tip : temperature rise of tip," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 4996, 1980. 43, 47
- [54] J. Houard, F. Vurpillot, A. Vella, and B. Deconihout, "Conditions to cancel the laser polarization dependence of a subwavelength tip," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 121905, 2009. 44, 49, 53
- [55] G.-H. Ding, C. T. Chan, Z. Q. Zhang, and P. Sheng, "Resonance-enhanced optical annealing of silicon nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 205302, May 2005. 48
- [56] G. Mie, "Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen," *Ann. Phys.*, vol. 25, no. 3, pp. 377–445, 1908. 51

- [57] C. Matzler, "Matlab functions for mie scattering and absorption," *IAP Res. Rep*, 2002. 52
- [58] E. Palik and G. Ghosh, *Handbook of optical constants of solids*. Academic press, 1985. 52
- [59] S. Graftrom, P. Schuller, and J. Kowalski, "Thermal expansion of scanning tunneling microscopy tips under laser illumination," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, p. 3453, 1998. 59, 104
- [60] P. I. Geshev, S. Klein, and K. Dickmann, "Calculation of the temperature and thermal expansion of a stm tip heated by a short laser pulse," *Appl. Phys. B*, vol. 76, p. 313, 2003. 59
- [61] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot, and B. Deconihout, "Optical near-field absorption at a metal tip far from plasmonic resonance," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 125411, Mar 2010. 62, 68
- [62] A. Sommerfeld, "Mathematische theorie der diffraction," *Mathematische Annalen*, vol. 47, pp. 317–374, 1896. 63
- [63] G. Sha, A. Cerezo, and G. Smith, "Field evaporation behavior during irradiation with picosecond laser pulses," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 043503, 2008. 73, 75
- [64] P. I. Geshev, F. Demming, J. Jersch, and K. Dickmann, "Calculation of the temperature distribution on laser-illuminated scanning probe tips," *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 70, no. 1, pp. 91–97, 2000. 77
- [65] P. Geshev, S. Klein, and K. Dickmann, "Calculation of the temperature and thermal expansion of a stm tip heated by a short laser pulse," *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 76, no. 3, pp. 313–317, 2003. 77
- [66] J. Hohlfeld, S. S. Wellershoff, J. Gudde, U. Conrad, V. Jahnke, and E. Matthias, "Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals," *Chemical Physics*, vol. 251, no. 1-3, pp. 237–258, 2000. 77, 79, 80, 83, 85, 86, 88
- [67] R. Schoenlein, W. Lin, J. Fujimoto, and G. Eesley, "Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals," *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 16, pp. 1680–1683, 1987. 78
- [68] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor, "Electron thermalization in gold," *Physical Review B*, vol. 46, no. 20, pp. 13592–13595, 1992. 78, 79, 80, 86
- [69] W. Fann, R. Storz, H. Tom, and J. Bokor, "Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films," *Physical review letters*, vol. 68, no. 18, pp. 2834–2837, 1992. 78
- [70] C. Suarez, W. E. Bron, and T. Juhasz, "Dynamics and transport of electronic carriers in thin gold films," *Physical review letters*, vol. 75, no. 24, pp. 4536–4539, 1995. 80
- [71] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, "Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold," *Physical Review B*, vol. 50, no. 20, pp. 15337–15348, 1994. 80, 86

- [72] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suarez, and W. E. Bron, "Direct measurements of the transport of nonequilibrium electrons in gold films with different crystal structures," *Physical Review B*, vol. 48, no. 20, pp. 15488–15491, 1993. 80
- [73] I. H. Chowdhury and X. Xu, "Heat transfer in femtosecond laser processing of metal," *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications*, vol. 44, no. 3, pp. 219–232, 2003. 80, 88
- [74] S. S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Gudde, and E. Matthias, "The role of electron phonon coupling in femtosecond laser damage of metals," *Applied Physics A Materials Science Processing*, vol. 69, p. 99 107, 1999. 80, 83
- [75] J. Chen and J. Beraun, "Numerical study of ultrashort laser pulse interactions with metal films," *Numerical Heat Transfer Part A : Applications*, vol. 40, no. 1, pp. 1–20, 2001. 80, 85
- [76] J. K. Chen, D. Y. Tzou, and J. E. Beraun, "A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 49, no. 1-2, pp. 307–316, 2006. 81, 86
- [77] G. Chen, "Ballistic-diffusive heat-conduction equations," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 11, pp. 2297–2300, 2001. 81
- [78] R. Knorren, K. H. Bennemann, R. Burgermeister, and M. Aeschlimann, "Dynamics of excited electrons in copper and ferromagnetic transition metals : Theory and experiment," *Physical Review B*, vol. 61, no. 14, pp. 9427–9440, 2000. 81, 83
- [79] E. Carpene, "Ultrafast laser irradiation of metals : Beyond the two-temperature model," *Physical Review B*, vol. 74, no. 2, p. 24301, 2006. 81, 86
- [80] R. Knorren, G. Bouzerar, and K. H. Bennemann, "Theory for transport and temperature effects on two-photon photoemission : Application to cu," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 125122, Mar 2001. 83
- [81] R. Knorren, G. Bouzerar, and K. Bennemann, "Theory for the dynamics of excited electrons in noble and transition metals," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, pp. R739–R765, 2002. 83
- [82] C. Voisin, D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, and M. Broyer, "Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 69, no. 19, p. 195416, 2004. 83
- [83] A. Böhm, J. Heil, M. Primke, A. Gröger, P. Keppler, J. Major, and P. Wyder, "Imaging of ballistic carrier transport in tungsten single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 2468–2475, Jul 1999. 83
- [84] S. Brorson, A. Kazeroonian, J. Moodera, D. Face, T. Cheng, E. Ippen, M. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, "Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors," *Physical Review Letters*, vol. 64, no. 18, pp. 2172–2175, 1990. 85

- [85] S. Anisimov, B. Kapeliovich, and T. Perelman, “Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses,” *Soviet Physics-JETP*, vol. 39, pp. 375–377, 1974. 85, 87
- [86] B. H. Christensen, K. Vestentoft, and P. Balling, “Short-pulse ablation rates and the two-temperature model,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 15, pp. 6347–6352, 2007. 85, 87, 88
- [87] P. B. Allen, “Theory of thermal relaxation of electrons in metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 1460–1463, Sep 1987. 85
- [88] C. Cattaneo, “Sulla conduzione del calore,” *Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena*, vol. 3, no. 3, p. 21, 1948. 86
- [89] J. Hohlfeld, J. G. Muller, S. S. Wellershoff, and E. Matthias, “Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness,” *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 64, no. 3, pp. 387–390, 1997. 88
- [90] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, and B. Flannery, *Numerical recipes in C*. Cambridge Univ. Press Cambridge MA, USA :, 1992. 89, 91, 92
- [91] J. Douglas and J. Gunn, “A general formulation of alternating direction methods,” *Numerische Mathematik*, vol. 6, no. 1, pp. 428–453, 1964. 90, 91
- [92] T. Wang, Y. Lee, and C. Chen, “3d thermal-adi : an efficient chip-level transient thermal simulator,” in *Proceedings of the 2003 international symposium on Physical design*, pp. 10–17, ACM New York, NY, USA, 2003. 90, 91
- [93] F. Vurpillot, A. Bostel, and D. Blavette, “Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 21, pp. 3127–3129, 2000. 98
- [94] A. Waugh, E. Boyes, and M. Southon, “Investigations of field evaporation with a field-desorption microscope,” *Surface Science*, vol. 61, no. 1, pp. 109 – 142, 1976. 98
- [95] C. L. Choy, W. P. Leung, and Y. K. Ng, “Thermal conductivity of metallic glasses,” *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 11, pp. 5335–5339, 1989. 101
- [96] B. Barwick, C. Corder, J. Strohaber, N. Chandler-Smith, C. Uiterwaal, and H. Batelaan, “Laser-induced ultrafast electron emission from a field emission tip,” *New J. of Phys.*, vol. 9, p. 142, 2007. 104
- [97] C. Ropers, D. R. Solli, C. P. Schulz, C. Lienau, and T. Elsaesser, “Localized multiphoton emission of femtosecond electron pulses from metal nanotips,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 043907, 2007. 104
- [98] A. Chimmalgi, C. P. Grigoropoulos, and K. Komvopoulos, “Surface nanostructuring by nano-/femtosecond laser-assisted scanning force microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, p. 104319, 2005. 104
- [99] V. Gerstner, A. Knoll, W. Pfeiffer, A. Thon, and G. Gerber, “Femtosecond laser assisted scanning tunneling microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, p. 4851, 2000. 104

- [100] V. Gerstner, A. Thon, and W. Pfeiffer, "Thermal effects in pulsed laser assisted scanning tunneling microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 5, pp. 2574–2580, 2000. 104
- [101] E. Talbot, R. Lardé, F. Gourbilleau, C. Dufour, and P. Pareige, "Si nanoparticles in sio₂ : An atomic scale observation for optimization of optical devices," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 87, p. 26004, 2009. 104
- [102] R. Lardé, E. Talbot, F. Vurpillot, P. Pareige, G. Schmerber, E. Beaurepaire, A. Dinia, and V. Pierron-Bohnes, "Investigation at the atomic scale of the co spatial distribution in zn (co) o magnetic semiconductor oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 126107, 2009. 104
- [103] M. Gilbert, F. Vurpillot, A. Vella, H. Bernas, and B. Deconihout, "Some aspects of the silicon behaviour under femtosecond pulsed laser field evaporation," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 9, pp. 767–772, 2007. 105
- [104] M. Gilbert, *Physique de l'évaporation par effet de champ du silicium sous éclairnement laser ultra court : application à la sonde atomique*. PhD thesis, Université de Rouen, 2007. 105
- [105] <http://www.lightcon.com/index.php?TOPAS>. 115

*

Abstract

Many analytical techniques and structuring techniques of materials are based on the interaction between light and a tip with a sub-wavelength end (nanometric tip). Laser assisted atom probe tomography (La-APT) is one of these techniques. A femtosecond laser pulse (10^{-15} s), focused on a tip-shape sample, triggers field evaporation of atoms that are at the end of the tip. This newly invented technique allows tomographic analysis of metals, semi-conductors and insulators. However, the exact physic of field evaporation assisted by ultrashort laser pulses remains unknown.

This work presents experiments and modelling which show and explain phenomena occurring in La-APT. Experiments conducted on a dedicated atom probe equipped with tuneable laser (polarization, energy, wavelength...) show that a new ultrashort thermal effect (< 50 ps) is mainly responsible of field evaporation in La-APT. Moreover, this technique allows access to the dynamic of the heating and cooling of the tip irradiated by ultrafast laser pulses with a smaller time and spatial scale than many other techniques. Absorption properties of sub-wavelength tips are deduced with these new results. A multiphysic modelling has been developed and allows the link between absorption and La-APT results. That allows optimizing laser assisted atom probe.

Key words :Laser - matter interaction, ultra-short lasers, field effect, tomographic atom probe, time of flight mass spectrometry , absorption, tip

Résumé

De nombreuses techniques d'étude ou de structuration des matériaux sont basées sur l'interaction entre la lumière et une pointe dont l'extrémité est sub-longueur d'onde (pointe nanométrique). La sonde atomique tomographique (La-APT) est une de ces techniques. Un laser à impulsions femtosecondes (10^{-15} s), focalisé sur un échantillon mis sous la forme d'une pointe nanométrique, déclenche l'évaporation par effet de champ des atomes situés à la surface de l'extrémité de la pointe. Cette technique, mise au point récemment, permet l'analyse tomographique à l'échelle nanométrique de matériaux aussi bien métalliques que semi-conducteurs voir isolants. Cependant, la nature exacte du phénomène d'évaporation par effet de champ assistée par des impulsions lasers ultracourtes était méconnue.

Ce travail présente une série d'expériences et de modélisations ayant pour but de montrer et d'expliquer les différents phénomènes se produisant. Les expériences réalisées au sein d'une sonde atomique équipée d'un laser entièrement paramétrable (longueur d'onde, polarisation, énergie...) montrent qu'un phénomène thermique ultrarapide (< 50 ps) est principalement impliqué dans l'évaporation par effet de champ observé en La-APT. De plus, cette technique permet d'avoir accès à la dynamique de chauffage et de refroidissement de l'extrémité d'une pointe nanométrique éclairée par des impulsions laser femtoseconde, et cela à une échelle spatiale et temporelle beaucoup plus fine que de nombreuses autres techniques. Cela permet de déduire les propriétés d'absorption d'une pointe nanométrique. Une modélisation multiphysique a été développée et permet de faire le lien entre les propriétés d'absorption et les résultats en La-APT. Cela permet d'optimiser grandement l'instrument.

Mots clés : interaction laser-Matière, lasers Ultra-brefs, effet de champ, sonde atomique tridimensionnel, spectrométrie de masse à temps de vol, absorption, pointe, échelle nanométrique