

UNIVERSITE AIX-MARSEILLE

THESE

présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE AIX-MARSEILLE

Faculté des Sciences de Luminy

ECOLE DOCTORALE: Physique et Science de la matière (ED-352)

Mention: Matière Condensée et Nanosciences

**Ionisation nonlinéaire dans les matériaux
diélectriques et semiconducteurs par laser
femtoseconde accordable dans le proche infrarouge**

Stéphanie LEYDER

Soutenue le 17 décembre 2013

Composition du jury:

Marc DE MICHELI	Président du jury
Bertrand POUMELLE	Rapporteur
Razvan STOIAN	Rapporteur
Vincent POUGET	Examineur
Stelios TZORTZAKIS	Examineur
Olivier UTEZA	Directeur de thèse
David GROJO	Co-directeur de thèse

Remerciements

Le travail effectué dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés photoniques (LP3-UMR 7341) de l'Université Aix-Marseille et soutenu financièrement par le C.N.R.S. au travers du projet A.N.R. « Multiphoton e-inject ».

Je remercie profondément *Bertrand Poumellec* et *Razvan Stoian* d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour l'attention qu'ils ont portée à celle-ci. Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury qui ont participé à l'évaluation de ce travail : *Marc De Micheli*, *Vincent Pouget*, *Stelios Tzortzakis*, *Bertrand Poumellec*, *Razvan Stoian*, *Olivier Utéza* et *David Grojo*.

Je tiens à remercier chaleureusement *Marc Sentis* et *Philippe Delaporte* pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire LP3 et pour m'avoir toujours soutenue et encouragée lors de ces travaux de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mon co-directeur de thèse *David Grojo* pour son investissement et pour la qualité de son encadrement. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée et pour l'attention qu'il a portée à toutes mes questions et difficultés au cours de cette thèse. Je remercie très sincèrement mon directeur de thèse *Olivier Utéza* pour son encadrement, sa disponibilité et son soutien très précieux tout au long de cette thèse.

J'aimerais exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont rendu ce travail possible et notamment à l'ensemble du laboratoire LP3 pour leur convivialité et leur sympathie. Je pense tout spécialement à *Gaëlle*, *Laurent*, *Jean-luc*, *Pierre*, *Nicolas*, *Raphaël*, *Patricia*, *Jörg*, *Max* et *Thierry*. Ces trois années de thèse au laboratoire ont été une expérience très enrichissante et très agréable.

Un grand merci à mes collègues thésard du LP3 et collègues de bureau : *Julie*, *Emeric*, *Maxime*, *Ludovic* et *Catalin* pour leur bonne humeur et leur amitié.

Je remercie de tout cœur mes parents et ma famille pour leur soutien sans faille tout au long de mes études.

Enfin, je remercie *Brice*, mon amour, pour avoir toujours été présent à mes côtés. Son soutien, sa confiance et son amour sont inestimables.

Résumé

Ionisation nonlinéaire dans les matériaux diélectriques et semiconducteurs par laser femtoseconde accordable dans le proche infrarouge

La microfabrication 3D par laser dans les matériaux à faible bande interdite nécessitera l'utilisation d'impulsions intenses dans l'infrarouge proche et moyen. Cette étude expérimentale se concentre sur les spécificités de la physique d'ionisation nonlinéaire dans la gamme de longueur d'onde de 1300-2200 nm. Contrairement aux semiconducteurs, l'absorption nonlinéaire mesurée dans les diélectriques est indépendante de la longueur d'onde révélant ainsi l'importance accrue de l'ionisation par effet tunnel avec ces longueurs d'onde. Nous étudions également les rendements et les seuils d'ionisation multiphotonique et avalanche dans le silicium intrinsèque et dopé N. Les résultats couplés à l'observation des matériaux irradiés montrent que les propriétés intrinsèques des semiconducteurs empêchent un dépôt d'énergie suffisamment confiné pour viser directement des applications de modification locale. Ce travail illustre les possibilités de micro-usinage laser 3D dans les diélectriques et les défis de l'extension de cette technique aux semiconducteurs.

Mots-clés : Laser femtoseconde, Absorption nonlineaire, Ionisation en champ fort, Claquage optique, Modifications de matériaux, Ecriture laser 3D, Matériaux diélectriques, Matériaux semiconducteurs

Nonlinear ionization inside dielectrics and semiconductors using long wavelength femtosecond laser

3D laser microfabrication inside narrow gap solids like silicon will require the use of long wavelength intense pulses. This experimental study concentrates on the specificity of the nonlinear ionization physics with tightly focused femtosecond laser beams over a wavelength range of 1300-2200 nm. The measured nonlinear absorption is independent of the wavelength in dielectrics revealing the increased importance of tunnel ionization with long wavelength. This can open up an alternative to pulse shortening toward ultraprecision optical breakdown in dielectrics. Using n-doped silicon, we study the multiphoton-avalanche absorption yields and thresholds inside semiconductors. Also observations of the irradiated materials reveal that the intrinsic properties of semiconductors prevent efficient direct energy deposition in the bulk for applications. This work illustrates opportunities for 3D laser micromachining in dielectrics and challenges for its extension to semiconductors.

Keywords : Femtosecond laser, Nonlinear absorption, Strong field ionization, Optical breakdown, Material modifications, 3D laser writing, Dielectrics, Semiconductors

Ce travail a été réalisé au laboratoire LP3 Lasers, Plasmas et Procédés photoniques (LP3), UMR-7341, Parc scientifique et technologique de Luminy, 163 avenue de Luminy, C.917, 13 288 Marseille Cedex 9.

Table des matières

Introduction	1
1 Ionisation et claquage optique des matériaux à bande interdite par laser femtoseconde	3
1.1 Absorption nonlinéaire dans les matériaux transparents	4
1.1.1 Matériaux à bande interdite	4
1.1.2 Absorption nonlinéaire et régime multiphotonique	7
1.1.3 Avantages des régimes d'absorption nonlinéaire par impulsions ultra-brèves	9
1.1.3.1 Interactions multiphotoniques et confinement des interactions	9
1.1.3.2 Interactions ultra-rapides et limitation des effets thermiques	10
1.2 Les mécanismes d'ionisation nonlinéaire	11
1.2.1 Mécanismes de photoionisation	11
1.2.1.1 Description par le modèle de Keldysh	11
1.2.1.2 Ionisation mutiphotonique	13
1.2.1.3 Ionisation par effet tunnel	14
1.2.2 Mécanismes collisionnels	14
1.2.3 Equation générale de l'évolution de la densité d'électrons libres . . .	15
1.3 Transfert de l'énergie et claquage optique	16
1.3.1 Dynamique des porteurs de charges	16
1.3.1.1 Processus de thermalisation	16
1.3.1.2 Processus de relaxation et diffusion des porteurs	17
1.3.2 Modifications structurales des matériaux	18
1.3.2.1 Effets thermiques et structuraux sur la matrice	18
1.3.2.2 Critère de claquage optique	18
1.3.3 Exemples de réorganisation structurale dans la silice et applications .	19
1.4 Synthèse et problématiques associées aux grandes longueurs d'onde	20
2 Cadre de l'étude et méthode expérimentale	23
2.1 Source femtoseconde accordable dans le domaine proche infrarouge	24
2.1.1 La source laser Titane :Saphir	24
2.1.2 L'amplificateur paramétrique optique et accordabilité en longueur d'onde	25
2.1.2.1 Sources intenses dans le proche infrarouge	25
2.1.2.2 Principe général de fonctionnement d'un OPA	25
2.1.2.3 Description du système utilisé	27
2.1.3 Caractérisation des impulsions ultra-brèves infrarouges	29
2.1.3.1 Mesure de la durée d'impulsion	29
2.1.3.2 Contrôle de la longueur d'onde	30
2.1.3.3 Caractérisation spatiale du faisceau	31

2.2	Description des diagnostics en transmission	33
2.2.1	Dispositif expérimental	34
2.2.1.1	Descriptif général	34
2.2.1.2	Contrôle des paramètres laser	34
2.2.1.3	Objectifs de focalisation et dimensions du volume focal . .	35
2.2.2	Mesures de transmission	37
2.2.2.1	Détails expérimentaux	37
2.2.2.2	Principe et procédure de la mesure	38
2.2.2.3	Pertes en transmission d'un faisceau de faible intensité : réponse linéaire	39
2.2.2.3.1	Réflexion aux interfaces	39
2.2.2.3.2	Absorption linéaire en régime de faible intensité .	40
2.3	Mise en évidence de l'absorption nonlinéaire dans les matériaux transparents	42
2.3.1	Confinement et localisation de l'absorption nonlinéaire	42
2.3.1.1	Description de la méthode Z-Scan	42
2.3.1.2	Transitions aux interfaces	44
2.3.2	Réponse nonlinéaire d'absorption	47
2.4	Effets modifiant la propagation d'impulsions intenses fortement focalisées .	49
2.4.1	Conséquence des aberrations sphériques et correction	49
2.4.2	Propagation nonlinéaire	52
2.4.2.1	Effet Kerr et conséquence	52
2.4.2.2	Automodulation de phase	53
2.4.3	Interaction avec le plasma	55
2.5	Résumé et conclusion	56
3	Identification des mécanismes de photoionisation dans le domaine des grandes longueurs d'onde	57
3.1	Dépendance en longueur d'onde des mécanismes de photoionisation	58
3.1.1	Séparation des mécanismes par le paramètre d'adiabaticité	58
3.1.2	L'importance du régime d'ionisation par effet tunnel	60
3.2	Mesures de transmission pour des matériaux à bande interdite de 1.1 à 11.8 eV	61
3.2.1	Détails et résultats expérimentaux	61
3.2.2	Confrontation des régimes de « très faible » absorption à une des- cription multiphotonique	63
3.2.3	Procédure d'extraction des seuils d'absorption	65
3.3	Mesures de la dépendance en longueur d'onde des seuils d'absorption dans la gamme 1.2-2.2 μm	67
3.3.1	Dépendance en longueur d'onde de Si et a-SiO ₂	67
3.3.2	Confrontation du critère de Keldysh à l'expérience	68
3.4	Conclusions et perspectives	70
4	Absorption nonlinéaire dans un semiconducteur dopé/excité : le cas du silicium	71
4.1	Motivation de l'étude d'un semiconducteur dopé	72
4.2	Absorption nonlinéaire en présence d'une densité d'électrons libres inférieure à 10^{18} cm^{-3}	73
4.2.1	Porteurs libres introduits par dopage	73
4.2.2	Mesures de transmission en régime de faible intensité : réponse linéaire	74
4.2.2.1	Résultats expérimentaux	74
4.2.2.2	Accord avec le modèle de Drude.	76

4.2.3	Mesures de transmission en régime de forte intensité (réponse non-linéaire)	77
4.2.3.1	Comportement général de la réponse nonlinéaire en fonction de la densité de dopants	77
4.2.3.2	Seuil d'absorption nonlinéaire du silicium dopé	78
4.2.4	Interprétation sur l'importance de l'absorption multiphotonique . . .	79
4.3	Absorption nonlinéaire en présence d'une densité d'électrons libres supérieure à 10^{18} cm^{-3}	80
4.3.1	Electrons libres initiaux introduits par une pré-impulsion	80
4.3.1.1	Principe et caractéristiques des double-impulsions	80
4.3.1.2	Dispositif expérimental	83
4.3.2	Résultats expérimentaux en irradiation double-impulsion	85
4.3.2.1	Exaltation de transmission du silicium par pré-ionisation	85
4.3.2.2	Comparaison Si-SiO ₂	86
4.3.2.3	Condition optimale pour l'interaction locale dans le silicium	87
4.3.3	Interprétation et discussions	88
5	Limitation du claquage optique dans les matériaux semiconducteurs	91
5.1	Analyse des modifications du silicium par laser femtoseconde accordable dans le proche infrarouge	92
5.1.1	Modifications induites sur le silicium par des impulsions individuelles : surface et volume	92
5.1.1.1	Méthode expérimentale	92
5.1.1.2	Analyse des surfaces irradiées et discussions	93
5.1.2	Tentatives d'écriture laser transverse dans le volume de Si	98
5.1.2.1	Description des expériences	98
5.1.2.2	Observations	99
5.1.2.3	Comparaison avec la littérature et discussions	103
5.2	Suivi de modifications tir à tir par mesures de transmission du faisceau laser	103
5.2.1	Description des expériences	105
5.2.2	Réponse des matériaux diélectriques	105
5.2.3	Limitation à la modification des semiconducteurs	107
5.3	Résumé et conclusion générale	108
	Résumé et Conclusion	111
	Bibliographie	115

Introduction

La fabrication et l'évaluation non-invasive des systèmes à semiconducteurs représentent un intérêt majeur pour le développement de nouvelles technologies. L'enjeu est de réaliser des dispositifs semiconducteurs en trois dimensions de plus en plus petits et performants qui trouvent leur intérêt pour de nombreuses applications innovantes dans les domaines de la microélectronique, du photovoltaïque ou encore de la médecine. Les procédés de fabrication mis en place sont aujourd'hui essentiellement basés sur des méthodes optiques. Néanmoins, le silicium et les matériaux semiconducteurs sont opaques de l'UV jusqu'à la partie proche infrarouge du spectre et ces méthodes sont aujourd'hui principalement développées à la surface des matériaux. Ceci implique de nombreux cycles de fabrication pour réaliser des microdispositifs à trois dimensions (3D).

Depuis l'émergence des lasers femtosecondes, l'écriture laser directe a émergé comme une alternative attractive à la lithographie pour la microfabrication 3D dans les matériaux transparents. Focalisées sur des petites dimensions, les impulsions dans le domaine du visible ou du proche infrarouge permettent notamment de former des éléments optiques micrométriques dans le volume des matériaux diélectriques [1]. Il existe des avantages uniques à l'utilisation des impulsions femtosecondes pour la microfabrication. Tout d'abord, l'absorption multiphotonique non-résonante qui peut être déclenchée dans ce régime, initie l'ionisation du matériau par transfert des électrons de valence vers la bande de conduction et la nature nonlinéaire du dépôt d'énergie confine l'interaction à l'intérieur du volume focal. De plus, ces impulsions permettent des interactions intenses aboutissant au claquage optique des matériaux en maintenant la puissance du faisceau en dessous de la puissance critique d'autofocalisation. Les processus d'interaction deviennent alors extrêmement contrôlables et reproductibles permettant des réalisations technologiques d'une très grande précision (échelles nanométriques) [2, 3].

Le silicium et les semiconducteurs sont les matériaux de base pour l'électronique comme les diélectriques le sont pour la photonique. Cependant, une différence majeure entre les diélectriques et semiconducteurs est la transparence des diélectriques à la lumière visible. Avec les systèmes d'amplificateurs paramétriques optiques, la longueur d'onde des impulsions ultra-courtes devient relativement facilement ajustable dans les laboratoires. Néanmoins, très peu de travaux existent dans l'infrarouge [4, 5] qui permet de viser des régimes d'interaction multiphotonique dans les semiconducteurs similaires à ceux largement étudiés dans les diélectriques aux longueurs d'onde fondamentales des sources femtosecondes conventionnelles.

Dans ce contexte, cette étude se focalise sur l'amélioration des connaissances des mécanismes d'ionisation nonlinéaire dans les solides à bande interdite avec l'utilisation d'impulsions femtosecondes accordables dans le domaine de longueurs d'onde 1200-2200 nm. L'étude fondamentale est menée en mettant en relation les résultats avec les technologies de fabrication dans les matériaux diélectriques. De plus, elle permet de vérifier en quelle mesure le niveau de maîtrise et de compréhension atteint dans les diélectriques est transposable dans les matériaux semiconducteurs. Il est évident que la mise à disposition

d'un procédé laser capable de modifier ou d'usiner en profondeur le silicium ou d'autres matériaux semiconducteurs ouvrirait de nouvelles applications dans le domaine de la microélectronique, du photovoltaïque et des télécommunications.

Dans un premier chapitre, nous introduisons la problématique de l'ionisation et du claquage optique dans les matériaux à bande interdite par laser femtoseconde. Nous présentons les mécanismes et les applications dans les matériaux diélectriques. Nous généralisons la discussion aux effets potentiels dans les semiconducteurs.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour cette étude. La mise en évidence de l'absorption nonlinéaire dans les diélectriques et semiconducteurs est présentée. Les précautions expérimentales pour contrôler les interactions dans les matériaux à nos longueurs d'onde de travail sont également abordées.

Le chapitre 3 se concentre sur les mécanismes de photoionisation dans les matériaux à bande interdite. Nous utilisons la dépendance en longueur d'onde de l'absorption nonlinéaire dans le proche infrarouge comme observable expérimentale de ces mécanismes dans de nombreux matériaux diélectriques et semiconducteurs.

Pour étudier plus précisément le cas des semiconducteurs, le chapitre 4 se concentre sur le silicium. Dans les expériences, une densité d'électrons libres est introduite, soit par dopage de type N, soit par ionisation avec une pré-impulsion. Une analyse de la réponse nonlinéaire nous permet alors d'étudier l'importance du dépôt d'énergie par le plasma induit et de l'éventuelle avalanche électronique intervenant dans nos régimes.

Enfin, le chapitre 5 se focalise sur la modification irréversible des matériaux. Nous abordons les spécificités associées à notre domaine de longueurs d'onde. Nous nous concentrons également sur l'analyse du silicium irradié de manière à traiter la question de l'extension des technologies d'écriture laser 3D aux semiconducteurs. L'étude met en évidence la très grande différence de comportement entre les diélectriques et les semiconducteurs.

D'un point de vue fondamental, l'ensemble des résultats obtenus nous permet ainsi d'améliorer la compréhension des mécanismes d'ionisation par laser femtoseconde. Ils permettent également d'évaluer le potentiel des grandes longueurs d'onde pour améliorer les réalisations dans les diélectriques et de mettre en évidence les défis associés à l'extension des technologies de microfabrication laser 3D vers les semiconducteurs.

Chapitre 1

Ionisation et claquage optique des matériaux à bande interdite par laser femtoseconde

Sommaire

1.1	Absorption nonlinéaire dans les matériaux transparents	4
1.1.1	Matériaux à bande interdite	4
1.1.2	Absorption nonlinéaire et régime multiphotonique	7
1.1.3	Avantages des régimes d'absorption nonlinéaire par impulsions ultra-brèves	9
1.2	Les mécanismes d'ionisation nonlinéaire	11
1.2.1	Mécanismes de photoionisation	11
1.2.2	Mécanismes collisionnels	14
1.2.3	Equation générale de l'évolution de la densité d'électrons libres .	15
1.3	Transfert de l'énergie et claquage optique	16
1.3.1	Dynamique des porteurs de charges	16
1.3.2	Modifications structurales des matériaux	18
1.3.3	Exemples de réorganisation structurale dans la silice et applications	19
1.4	Synthèse et problématiques associées aux grandes longueurs d'onde	20

Dans ce chapitre, nous introduisons les phénomènes d'absorption nonlinéaire dans les matériaux à bande interdite obtenus à l'aide d'impulsions ultra-brèves. Les mécanismes d'ionisation nonlinéaire qui en résultent et l'évolution du matériau après excitation sont présentés. Nous discutons également des applications des régimes d'interaction ultra-brève dans le cas de la silice. La problématique associée aux grandes longueurs d'onde est abordée permettant l'extension de cette étude aux semiconducteurs.

1.1 Absorption nonlinéaire dans les matériaux transparents

Dans cette section, nous introduisons quelques propriétés essentielles des matériaux à bande interdite ainsi que les conditions nécessaires pour obtenir l'absorption nonlinéaire d'une impulsion laser femtoseconde menant au claquage optique des matériaux.

1.1.1 Matériaux à bande interdite

Nous abordons ici les concepts de base liés à la structure de bande des solides. Nos descriptions correspondent à des états dits *cristallins* ce qui correspond à la plupart des matériaux utilisés dans cette étude. Certaines expériences sont néanmoins menées sur de la silice fondue (a-SiO₂ (Suprasil I)) correspondant à un état dit *amorphe*.

- **Structure de bandes électroniques d'un cristal** : Les électrons d'un cristal baignent dans un potentiel périodique généré principalement par les ions qui conduit à des discontinuités dans le spectre en énergie des électrons. Celles-ci sont à l'origine de l'existence de bandes d'énergie électroniques (continuum de niveaux d'énergie) permises ou interdites dans un cristal. Pour chaque cristal, la structure de ces bandes peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger par différentes méthodes comme celles des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO), du pseudopotentiel ou d'ondes planes orthogonales (OPW) [6]. Un exemple de structure de bande électronique est présenté sur la figure 1.1 dans le cas d'un cristal de silicium. Le remplissage des bandes d'énergie permises avec les électrons disponibles se fait par énergie croissante en respectant le principe d'exclusion de Pauli.

La dernière bande d'énergie remplie par les électrons de la couche périphérique d'un atome (les moins liés aux ions) est appelée la bande de valence (zone bleue de la figure 1.1). D'une manière générale, la densité des électrons de valence (n_v) peut être déduite à partir de la densité d'atomes présente initialement dans le cristal (n_{at}) à l'aide de l'expression suivante :

$$n_v = N_v n_{at} = N_v \frac{\rho \mathcal{N}}{\mathcal{M}} \quad (1.1)$$

avec N_v le nombre d'électrons de la couche périphérique d'un atome, ρ est la masse volumique (en g.cm⁻³), $\mathcal{M}$ est la masse molaire (en g.mol⁻¹) et $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro (=6.02 10²³ mol⁻¹). A titre d'exemple, cette densité est de 2 × 10²³ cm⁻³ dans le cas du silicium (avec $\rho_{(Si)}=2.33$ g.cm⁻³, $\mathcal{M}_{(Si)}=28.1$ g.mol⁻¹ et $N_v=4$).

La bande d'énergie supérieure permise pour les électrons est appelée la bande de conduction (zone rouge de la figure 1.1). Lorsque les électrons atteignent cette bande, ils sont complètement détachés des ions et peuvent se déplacer librement dans le cristal¹. Nous les nommerons alors les « électrons libres » dans la suite du manuscrit.

Ces deux bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande dépourvue de niveaux d'énergie permis pour les électrons appelée bande interdite. La valeur en énergie

1. Ceci reste une vision schématique simplifiée, le déplacement des électrons de conduction suit les modes de recouvrement des orbitales atomiques du cristal.

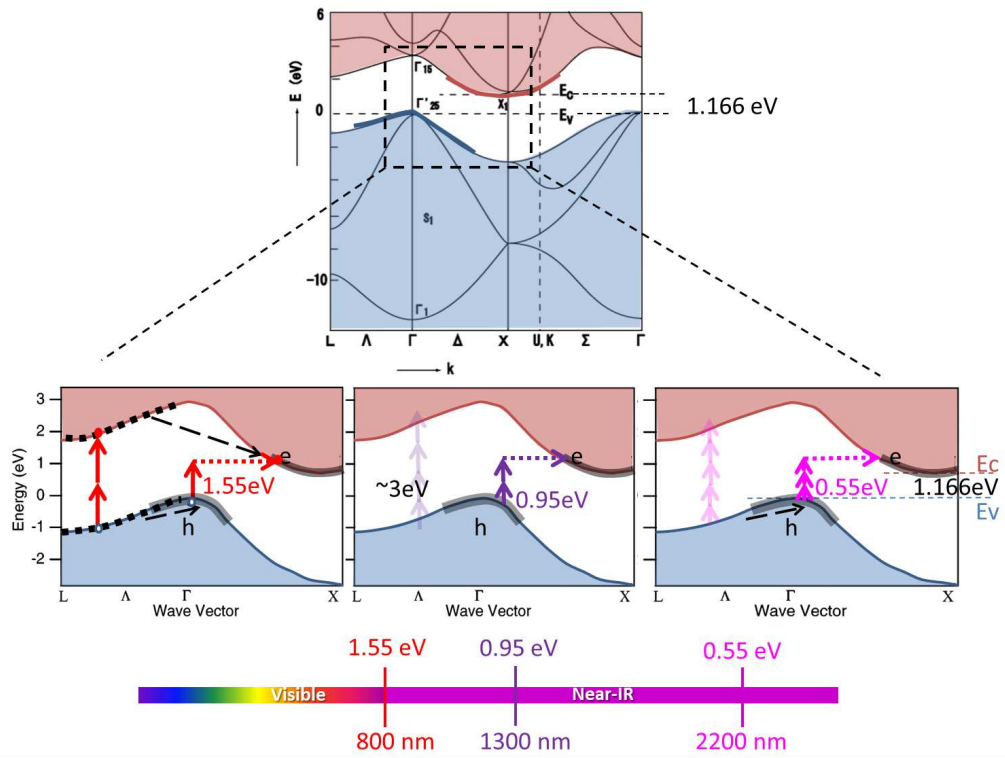


FIGURE 1.1 – Structure de bande du Si et exemples de transitions électroniques possibles par absorption multiphotonique à différentes longueurs d’onde considérées dans cette étude.

de la bande interdite (Δ_{BG}) est généralement caractérisée par la différence entre l’énergie minimum de la bande de conduction (E_c) et l’énergie maximum de la bande de valence (E_v) c’est-à-dire $\Delta_{BG} = E_c - E_v$. Cette bande interdite peut être de nature différente selon le matériau : elle peut être soit directe, soit indirecte. Dans le premier cas, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l’espace des k (espace du réseau réciproque). Dans le second cas, ces extrêmes sont situés en des points différents de l’espace des k . Pour nos matériaux considérés, seul le silicium possède une bande interdite indirecte (voir figure 1.1 et tableau 1.1). Cette nature indirecte implique l’intervention d’un phonon lors de la transition d’un électron à travers cette bande interdite (ionisation ou recombinaison) afin de respecter la conservation du moment k . Des transitions électroniques directes (même point k) sont également possibles pour ce matériau mais elles nécessitent des énergies élevées ($\cong 3.4$ eV) largement supérieures à la valeur de la bande interdite indirecte ($\cong 1.1$ eV).

La nature d’un solide cristallin peut être différenciée par son aptitude à permettre le passage d’un courant électrique. On parle généralement de conductivité (ou son inverse la résistivité) électrique d’un matériau. La masse des ions étant largement supérieure à celle des électrons, la conductivité électrique d’un matériau est principalement due au déplacement des électrons à l’intérieur d’une bande d’énergie permise ce qui dépend de la population électronique de cette bande. Ainsi, les solides peuvent être divisés en trois grandes catégories : les conducteurs, les isolants et les semiconducteurs dont nous résumons les caractéristiques.

- **Les conducteurs** : Un conducteur est un matériau dans lequel une bande est partiellement occupée. Les métaux sont notamment de très bons conducteurs électriques. Les bandes de conduction et de valence se superposent ou possèdent une bande d'énergie interdite très faible de l'ordre de quelques meV. Ces bandes peuvent donc être assimilées à une bande unique partiellement remplie par les électrons de valence. La densité des électrons de valence est de l'ordre de 10^{22} cm^{-3} pour les métaux avec une résistivité très faible qui est typiquement de l'ordre de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Dans cette étude, l'objectif est de développer des applications dans le volume. Nous ignorons ces matériaux dans lesquels les rayonnements visibles et infrarouges sont très peu pénétrants.

- **Les isolants** : Lorsque qu'une bande est dépourvue d'électrons, il est évident qu'elle ne participe pas au courant électrique en raison de l'absence d'électrons. Lorsqu'une bande est pleine, elle ne participe pas à la conduction électrique car le déplacement des électrons n'est possible que dans la mesure où l'électron d'énergie E trouve une place disponible à l'énergie $E + \Delta E$ ce qui n'est pas le cas d'une bande pleine. Ainsi, un matériau qui ne possède que des bandes électroniques pleines ou vides est un isolant électrique parfait dont la résistivité est infinie. Dans la pratique, les isolants peuvent présenter une conductivité très faible car il existe une probabilité non nulle pour que des électrons soient dans la bande de conduction. D'autres phénomènes peuvent également induire une faible conductivité électrique (présence de défauts ou impuretés, humidité, tension continue appliquée...). De manière générale, les isolants sont caractérisés par une résistivité électrique supérieure à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

Les cristaux diélectriques sont apparentés à des isolants électriques à l'échelle macroscopique car ils ne possèdent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer sur une grande distance. Ils possèdent une large bande interdite à l'origine de leur transparence dans le visible. Seuls les rayonnements dans le domaine de l'ultraviolet (UV) sont directement absorbés en faisant passer les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Notre étude porte sur de nombreux matériaux diélectriques possédant une bande interdite élevée comprise entre 7 et 12 eV et répertoriés dans le tableau 1.1.

Lors de l'interaction avec un rayonnement, la réponse d'un matériau diélectrique se traduit par la création d'une susceptibilité électrique χ et d'une polarisation $\vec{P}$ reliée au champ électrique appliqué $\vec{E}$ par la relation : $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$. Les matériaux diélectriques peuvent se trouver dans l'état cristallin (exemple : α -SiO₂ (Quartz), MgF₂, CaF₂, etc...) mais également à l'état amorphe (a-SiO₂, autres verres et plastiques).

- **Les semiconducteurs** : La différence entre l'isolant et le semiconducteur est moins évidente que la différence entre l'isolant et le conducteur. A une température de 0 Kelvin, le semiconducteur possède une bande de valence pleine et une bande de conduction vide : il est donc apparenté à un isolant. La différence entre un isolant et un semiconducteur est essentiellement liée à la valeur de la bande interdite du matériau Δ_{BG} par rapport à l'énergie d'agitation thermique $E_{th} = k_B T$ à température ambiante (où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et $E_{th} \cong 26 \text{ meV}$ pour $T=300 \text{ K}$). Dans le cas d'un isolant, la valeur de la bande interdite est relativement grande ($\Delta_{BG} > 200 k_B T$) et l'énergie d'agitation thermique à température ambiante n'est pas suffisante pour exciter un nombre conséquent d'électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction.

Dans le cas d'un semiconducteur, la valeur de la bande interdite est relativement faible ($\Delta_{BG} < 100 k_B T$). Un certain nombre d'électrons sont excités dans la bande de conduction par agitation thermique et le matériau possède une conductivité appréciable qui reste cependant inférieure à celle d'un conducteur. A titre d'exemple, la densité d'électrons excités dans la bande de conduction par agitation thermique à température ambiante ($T=300 \text{ K}$)

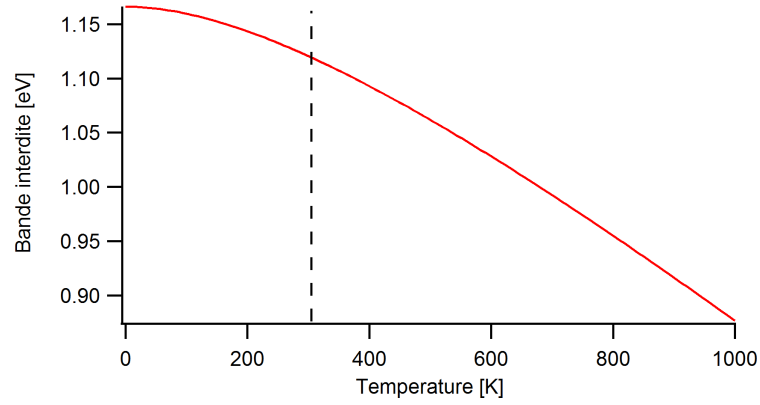


FIGURE 1.2 – Dépendance en température de la valeur de la bande interdite pour le silicium.

est de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} dans le cas du silicium intrinsèque. Les propriétés conductrices d'un semiconducteur dépendent donc principalement de sa température. Notamment, plus la température est élevée, plus l'agitation thermique est élevée donnant lieu à une conduction plus élevée du matériau. La résistivité électrique d'un semiconducteur varie généralement de 10^{-3} à $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$.

On notera également que la faible valeur de bande interdite des semiconducteurs implique de tenir compte de sa dépendance en température. En effet, la bande interdite d'un semiconducteur tend à baisser avec l'augmentation de température. Elle est généralement exprimée en électronvolt (eV) à une température de 0 Kelvin et avec une dépendance en température donnée par :

$$\Delta_{BG}(T) = \Delta_{BG}(0) - \frac{aT^2}{T + b} \quad (1.2)$$

où $\Delta_{BG}(0)$ est la valeur de la bande interdite du cristal à une température de 0 Kelvin, a et b sont des constantes propres à chaque matériau disponibles dans la littérature [7, 8]. A titre d'exemple, la figure 1.2 montre la dépendance en température pour le silicium pour lequel $a = 4.73 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ et $b = 636 \text{ K}$. Les matériaux semiconducteurs étudiés possèdent une bande interdite comprise entre 1 et 4 eV à température ambiante et sont répertoriés dans le tableau 1.1.

En dehors de l'agitation thermique, il est possible d'introduire des électrons ou des trous dans la bande de conduction ou de valence respectivement par dopage d'un semiconducteur ou d'un isolant (dopage de type N ou P). Il est alors possible d'augmenter la conduction de ces matériaux par cette méthode. L'importance de ce paramètre sur les propriétés d'absorption des impulsions lasers femtosecondes sera explorée en détail dans le chapitre 4 dans le cas du silicium.

1.1.2 Absorption nonlinéaire et régime multiphotonique

Une impulsion laser peut être considérée comme un ensemble de photons de quanta d'énergie $E_\gamma = \hbar\omega$. L'énergie des photons est principalement absorbée par les électrons et l'absorption de l'impulsion intervient lorsque les photons cèdent leurs énergies à des électrons. Ce phénomène engendre une excitation des électrons vers des niveaux d'énergie supérieurs. L'absorption de l'impulsion par les électrons ne peut cependant avoir lieu qu'à

Matériaux	Δ_{BG} (eV)	N pour $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$ ($E_\gamma \approx 1.55 \text{ eV}$)	N pour $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ ($E_\gamma \approx 0.95 \text{ eV}$)	N pour $\lambda = 2.2 \mu\text{m}$ ($E_\gamma \approx 0.55 \text{ eV}$)
Si	1.1 (I)	1	2	3
ZnSe	2.6 (D)	2	3	5
ZnS	3.7 (D)	3	4	7
KBr	7.6 (D)	5	8	14
a-SiO ₂	9 (D)	6	10	16
MgF ₂	10.8 (D)	7	12	20
CaF ₂	11.8 (D)	8	13	22

TABLE 1.1 – Valeur de la bande interdite des matériaux étudiés ainsi que le nombre N de photons nécessaires à l’absorption multiphotonique pour différentes longueurs d’onde. La nature de la bande interdite (directe (D) ou indirecte (I)) est indiquée pour chaque matériau.

condition que ces niveaux d’énergie d’excitation soient autorisés pour les électrons (principe d’exclusion de Pauli). Dans le cas des diélectriques et des semiconducteurs, l’absorption de l’impulsion se fait principalement par les électrons de valence (les moins liés au noyau).

Avec l’existence d’une bande interdite, l’absorption linéaire (à un photon) d’un électron de valence qui engendre son excitation vers la bande de conduction ne peut avoir lieu que si l’énergie des photons est supérieure à l’énergie de la bande interdite. Ainsi, les diélectriques correspondent à des matériaux transparents dans le domaine du visible et de l’infrarouge de par leurs fortes valeurs de bande interdite ($\cong 5 - 10 \text{ eV}$). Pour les semiconducteurs, les faibles valeurs de bande interdite ($\cong 1 - 4 \text{ eV}$) conduisent à l’opacité des matériaux dans le visible rejetant les propriétés de transparence de ces matériaux dans l’infrarouge proche. La figure 1.1 illustre les propriétés d’absorption du silicium à partir de sa structure de bande pour les longueurs d’onde de 800 nm, 1.3 μm et 2.2 μm . Pour ces longueurs d’onde, l’absorption est non-résonante. On note que seul le rayonnement à 800 nm peut s’accompagner d’une absorption impliquant un seul photon. Le silicium est transparent aux deux autres longueurs d’onde car l’énergie d’un photon n’est pas suffisante pour transférer un électron de valence vers la bande de conduction. Les diélectriques et les autres semiconducteurs ayant $\Delta_{BG} > 2 \text{ eV}$ sont complètement transparents à ces trois longueurs d’onde. On notera que le silicium a une structure de bande indirecte² qui impose l’implication d’un phonon pour certaines transitions.

Dans cette étude, nous nous concentrons sur les irradiations intenses pour lesquelles l’absorption simultanée de N photons par les électrons de valence est non-nulle. Cette absorption simultanée permet le transfert des électrons de valence vers la bande de conduction dans la mesure où la somme de l’énergie des N photons absorbés simultanément est supérieure à la bande interdite du matériau. Ainsi, l’absorption dite «multiphotonique» permet de déposer de l’énergie dans un matériau dit «transparent». Le nombre de photons N nécessaire au dépôt d’énergie par transition multiphotonique des électrons de valence à travers la bande interdite dépend de la valeur de la bande interdite du matériau et de l’énergie des photons (i.e la longueur d’onde). Ce nombre N représente la partie entière supérieure du rapport Δ_{BG}/E_γ (où $E_\gamma = hc/\lambda$ est l’énergie d’un photon). La valeur de la bande interdite des matériaux étudiés dans ce manuscrit ainsi que les valeurs de N pour différentes longueurs d’onde sont présentées dans le tableau 1.1.

La figure 1.1 illustre également les transitions multiphotoniques possibles dans le sili-

2. Le bas de la bande de conduction ne correspond pas au haut de la bande de valence dans la représentation $E(k)$.

cium pour les mêmes longueurs d'onde. En règle générale, la transition impliquant le moins de photons N reste la plus probable. A 800 nm, le silicium est intrinsèquement absorbant mais une absorption à 2 photons peut jouer un rôle en fonction de l'intensité [9, 10]. A 1.3 μm et 2.2 μm , on prévoit des régimes d'absorption impliquant principalement respectivement deux et trois photons (voir figure 1.1 et tableau 1.1).

1.1.3 Avantages des régimes d'absorption nonlinéaire par impulsions ultra-brèves

1.1.3.1 Interactions multiphotoniques et confinement des interactions

La probabilité d'absorption multiphotonique est directement reliée à l'intensité. En première approximation, on peut considérer que la probabilité d'absorber N photons simultanément est proportionnelle à I^N où I est l'intensité du laser. En considérant un faisceau fortement focalisé, il est alors possible de déposer de l'énergie laser préférentiellement dans le volume focal, c'est-à-dire dans la région où règne la plus forte intensité. Ceci permet alors de développer des procédés lasers ayant la capacité de modifier localement l'intérieur des matériaux dans n'importe quelle position dans un espace à trois dimensions (3D).

La figure 1.3 illustre ces avantages intrinsèques pour le silicium. Pour cette figure, on considère deux longueurs d'onde avec des focalisations menant à des dimensions de taches focales similaires. La répartition de l'absorption de ces faisceaux est représentée pour une

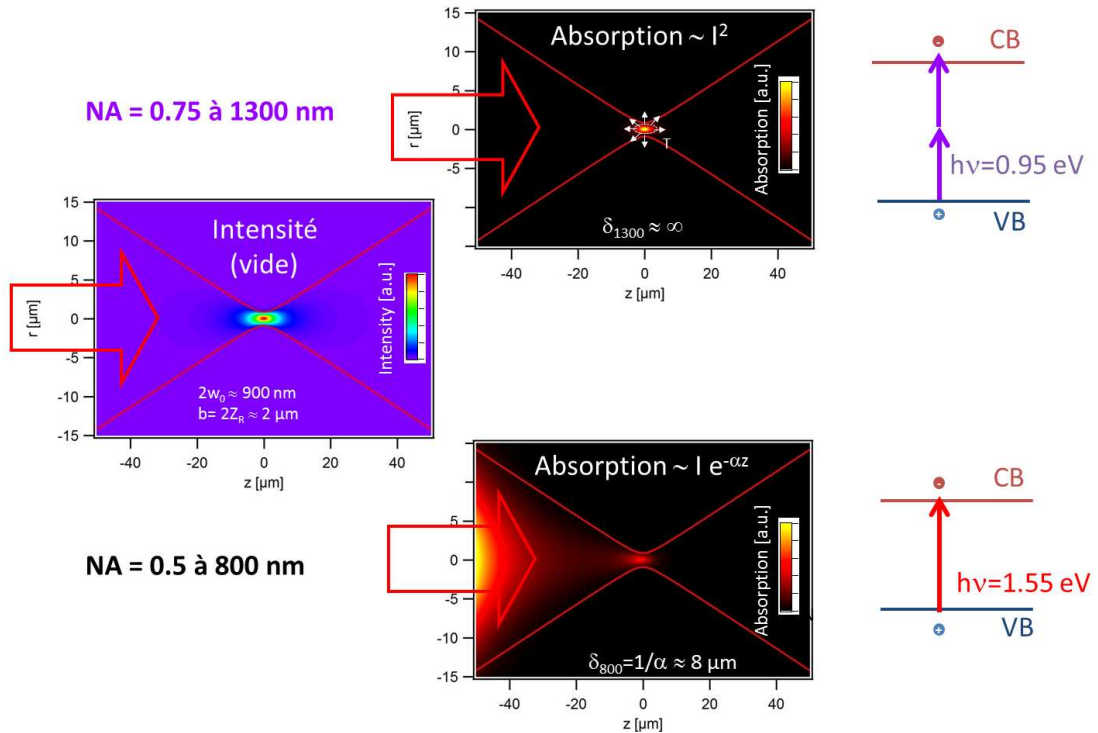


FIGURE 1.3 – Illustration des intérêts des régimes de modification par impulsions femtosecondes intenses fortement focalisées dans le silicium. Les régimes multiphotoniques permettent de confiner l'absorption dans le volume focal pour des longueurs d'onde transparentes au matériau.

focalisation à $50\text{ }\mu\text{m}$ sous la surface du silicium (figure de droite). A la longueur d'onde de 800 nm , l'absorption linéaire implique un dépôt d'énergie principalement en surface qui est gouverné par loi de Beer-Lambert. A $1.3\text{ }\mu\text{m}$, on accède à un régime d'absorption à deux photons qui confine l'absorption à l'intérieur du volume focal permettant de contenir les effets du laser dans cette région. Il est important de remarquer que puisque l'absorption suit une loi proportionnelle à I^N , le confinement est d'autant plus prononcé que l'ordre multiphotonique est élevé (à condition de conserver la même taille de tache focale). Cet aspect joue un rôle pour la résolution spatiale des technologies lasers développées. Par exemple, on peut noter à ce stade que le régime le plus étudié dans la littérature sur la modification en volume concerne la silice fondue (a-SiO_2) à la longueur d'onde de 800 nm . Avec une valeur de bande interdite de $\Delta_{BG} \cong 9\text{ eV}$, ceci correspond à un régime à 6 photons permettant d'atteindre de très grandes résolutions spatiales [11]. Néanmoins, cet ordre multiphotonique très élevé implique également l'utilisation d'intensités crête importantes ($> 10^{13}\text{-}10^{14}\text{ W.cm}^{-2}$) qui sont atteintes grâce à l'utilisation de fortes focalisations mais également grâce à de courtes durées d'impulsion. C'est parce que 800 nm correspond à la longueur d'onde fondamentale des sources lasers femtosecondes Ti :Saphire qu'il s'agit de la longueur d'onde la plus utilisée dans les études. Les durées d'impulsion de ces lasers ($< \text{ps}$) confèrent alors d'autres avantages liés au caractère ultra-rapide des interactions que nous présentons ci-dessous.

1.1.3.2 Interactions ultra-rapides et limitation des effets thermiques

En fonction des matériaux, la relaxation et la thermalisation de l'énergie déposée sur le système électronique conduit au transfert de l'énergie des électrons vers le réseau à des échelles de temps de l'ordre de $1\text{ à }10\text{ picosecondes}$. Les échelles de temps de ces processus seront introduites dans la section 1.4.1. Il est alors possible de décorrélérer les phases d'excitation et de thermalisation selon la durée de l'impulsion. Pour des impulsions ultra-brèves, une phase de «chauffage électronique» intervient pendant la durée d'impulsion tandis que le réseau est à peine perturbé ($T_e \gg T_{ion}$). Cette approche peut être appréhendée par un modèle à deux températures [12] dépendant des propriétés intrinsèques du matériau. Des phénomènes très dépendants de la température électronique peuvent être alors fortement amplifiés dans ce régime. Parmi ces processus hors-équilibre accessibles ($T_e \gg T_{ion}$) favorisés par des impulsions femtosecondes, on retiendra par exemple les termes de fusion ultra-brève [13, 14] et d'ablation par explosion de phase [15]. Pour les régimes d'ablation en surface, on trouve également des phénomènes électrostatiques tels que l'accélération de charge d'espace [16] et l'explosion coulombienne [17, 18] qui sont renforcés en régime de champ intense. L'objectif de ces travaux ne porte pas sur ces aspects et nous laissons le lecteur se référer aux références indiquées pour une description plus détaillée de chaque processus.

Par ailleurs, compte tenue de la sensibilité des processus d'absorption à l'intensité laser (et donc à la brièveté de l'impulsion), les effets induits peuvent être obtenus en utilisant une très faible énergie incidente appliquée. L'utilisation d'impulsions femtosecondes représente ainsi un sérieux avantage car la zone modifiée est largement confinée dans la zone d'interaction sans altération thermique significative autour de cette zone (zone thermiquement affectée) contrairement à ce qui est observé dans des régimes de durées d'impulsion supérieures [19]. Ainsi, ces régimes sont particulièrement étudiés pour les domaines du micro-usinage (modification, ablation etc...) où une très grande précision de la zone modifiée est particulièrement recherchée.

1.2 Les mécanismes d'ionisation nonlinéaire

Dans cette partie, nous décrivons les différents mécanismes d'ionisation en se concentrant sur le cas des diélectriques qui reste aujourd'hui la situation la plus étudiée. Nous généraliserons ces questions aux semiconducteurs dans la suite du manuscrit.

1.2.1 Mécanismes de photoionisation

Le terme «photoionisation» se réfère à l'excitation directe d'un électron par le champ laser intense par opposition aux processus collisionnels d'excitation. Puisqu'un seul photon ne permet pas d'exciter un électron dans un matériau transparent au repos, le champ laser doit être suffisamment important pour que les électrons de valence puissent franchir la barrière d'ionisation. En fonction de la valeur de bande interdite, de la longueur d'onde et de l'intensité du laser, il y a deux descriptions simplifiées qui peuvent être utilisées pour la photoionisation : le régime d'ionisation multiphotonique (MPI) et le régime d'ionisation par effet tunnel (TI). Dans le premier cas, la barrière est franchie par l'action simultanée de plusieurs photons. Dans le second, c'est l'abaissement du potentiel par le champ laser qui permet de franchir cette barrière. La figure 1.4 offre une représentation schématique de ces deux régimes sur lesquels nous reviendrons plus en détails.

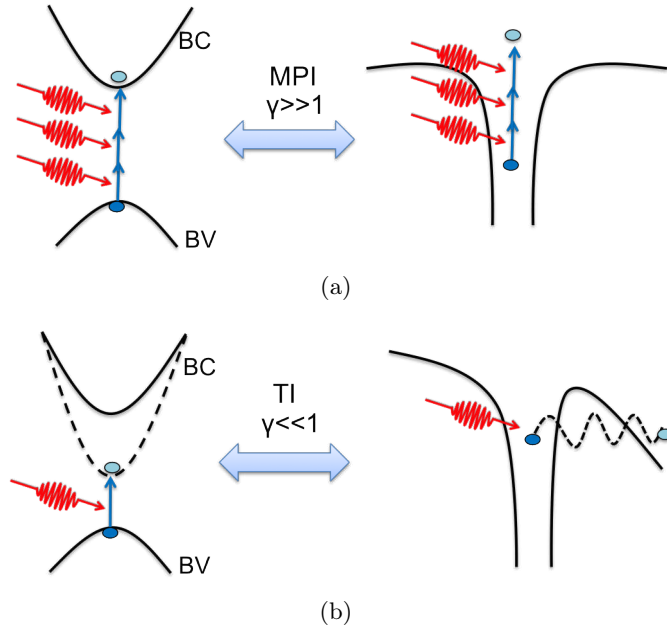


FIGURE 1.4 – Représentation schématique des processus de photoionisation selon différentes valeurs du paramètre de Keldysh : (a) ionisation multiphotonique (MPI, $\gamma \gg 1$) et (b) ionisation par effet tunnel (TI, $\gamma \ll 1$). Par ces processus, l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction comme illustré sur les figures de gauche. Les processus de photoionisation peuvent être également représentés sous forme de potentiel atomique comme illustré sur les figures de droite.

1.2.1.1 Description par le modèle de Keldysh

En 1965, Keldysh montra que ces deux régimes conceptuels peuvent être unifiés sous le même cadre théorique [20]. La formulation complète du taux d'ionisation selon la théorie de Keldysh utilise le paramètre d'adiabaticité γ pour les solides ayant pour expression :

$$\gamma = \omega \frac{\sqrt{m\Delta_{BG}}}{eE} \quad (1.3)$$

où $\omega=2\pi c/\lambda$ est la fréquence laser, m est la masse réduite de la paire électron-trou, e est la charge d'un électron, $E=\sqrt{2I/c\varepsilon_0}$ est le champ électrique laser et Δ_{BG} est la valeur de bande interdite du matériau considéré.

L'expression du taux d'ionisation en fonction du champ électrique ($W(E)$) est alors :

$$W(E) = \frac{2\omega}{9\pi} \left(\frac{\omega m}{\hbar \Xi}\right)^{3/2} Q\left(\gamma, \frac{\Delta^*}{\hbar \omega}\right) \exp\left(-\pi < \frac{\Delta^*}{\hbar \omega} + 1 > \frac{K(\Xi) - E(\Xi)}{E(\Gamma)}\right) \quad (1.4)$$

où

$$Q(\gamma, x) = \sqrt{\frac{\pi}{2K(\Gamma)}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\pi n \frac{K(\Xi) - E(\Xi)}{E(\Gamma)}\right) \Phi\left(\pi^2 \frac{2 < x + 1 > - 2x + n}{2K(\Gamma)E(\Gamma)}\right) \quad (1.5)$$

avec

$$\Gamma = \frac{1}{\sqrt{1 + \gamma^2}} \quad (1.6)$$

$$\Xi = \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \gamma^2}} \quad (1.7)$$

et la bande interdite effective Δ^* est donnée par :

$$\Delta^* = \frac{2}{\pi} \Delta_{BG} \frac{E(\Gamma)}{\Xi} \quad (1.8)$$

Dans ces expressions, $< . >$ représente la partie entière, K et E sont respectivement les intégrales elliptiques complètes de première et seconde espèce et Φ est la fonction de Dawson [21].

La figure 1.5 montre le résultat du calcul du taux d'ionisation pour le cas du a-SiO₂ à 800 nm avec des intensités couvrant la gamme $10^{11} - 10^{14}$ W.cm⁻². Ce cas est largement exploré dans la littérature. Il nous permet de vérifier la validité de notre procédure de calcul. La masse réduite est un paramètre très important dans la formulation du taux ci-dessus. Il peut mener à une dépendance complexe du taux de photoionisation sur laquelle est basée les expériences de cristallographie par laser femtoseconde [22]. Pour ce calcul, nous prenons $m = 0.9m_e$ qui comme nous le verrons permet de s'accorder avec la description multiphotonique pour les faibles intensités (ligne pointillée sur figure 1.5). Nous avons vérifié que notre résultat reste globalement en bon accord avec d'autres travaux [23, 24] qui utilisent $m = 0.64m_e$.

Dans le calcul mené sur la figure 1.5, nous avons utilisé une valeur de bande interdite qui équivaut à l'énergie de 6 photons. La forte nonlinéarité du dépôt d'énergie est alors à l'origine de la grande dépendance en intensité obtenue. Sur la même figure, les valeurs du paramètre d'adiabaticité sont représentées pour chacune des intensités utilisées pour le calcul. De manière générale, la discussion sur la transition entre le régime d'ionisation multiphotonique et de l'effet tunnel est gouvernée par ce paramètre. Notamment, MPI est le processus d'ionisation dominant pour $\gamma \gg 1$ à l'inverse de TI qui prédomine pour $\gamma \ll 1$. La transition entre ces deux processus s'effectue pour $0.1 < \gamma < 10$ qui équivaut à un régime intermédiaire où les deux processus MPI et TI interviennent. Nous ne montrons ici que la confrontation de cette théorie au cas classique du a-SiO₂ à 800 nm mais nous généraliserons ces calculs à d'autres longueurs d'onde (en particulier dans le domaine de l'infrarouge proche) et d'autres matériaux (diélectriques et semiconducteurs) dans le chapitre 3. L'approche nous permettra d'évaluer les limites de validité de ce formalisme et d'identifier les régimes de photoionisation dans nos situations.

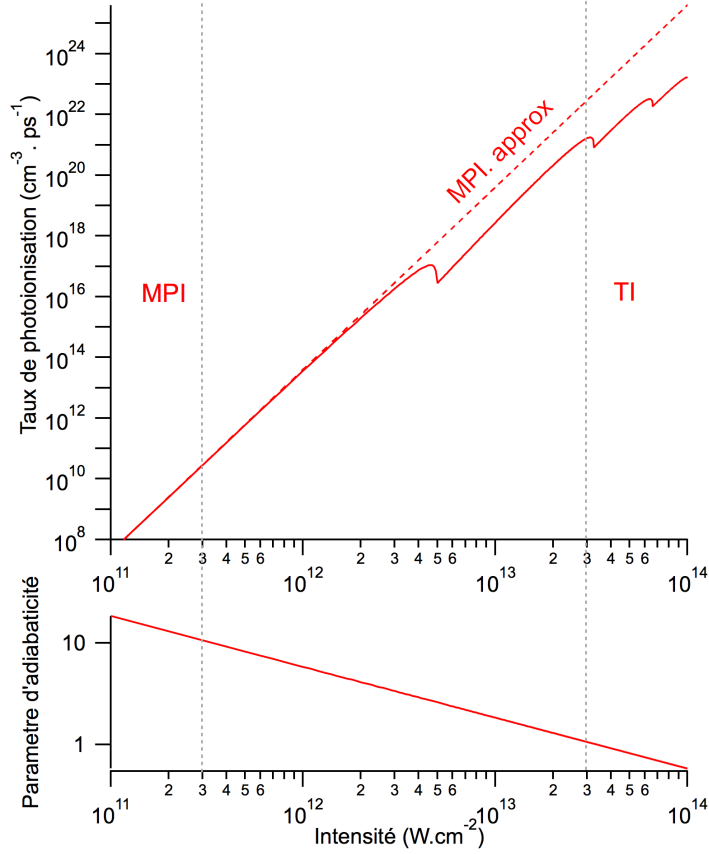


FIGURE 1.5 – Taux de photoionisation ($W(I)$) et paramètre d'adiabaticité (γ) selon la théorie de Keldysh. Le calcul est mené pour la silice fondue (a-SiO₂) à 800 nm. Pour $\gamma \gg 1$, on note la correspondance avec la description multiphotonique $W(I) = \sigma_6 I^6$ (ligne rouge en pointillée).

1.2.1.2 Ionisation mutiphotonique

Le principe de l'ionisation multiphotonique est représenté sur la figure 1.4(a). Elle résulte de l'absorption simultanée de N photons par un électron de valence ce qui engendre son excitation vers la bande de conduction. Pour les grandes fréquences lasers et/ou les intensités modérées correspondant à $\gamma \gg 1$, le comportement asymptotique du taux calculé selon la formulation de Keldysh suit une description de type «multiphotonique». Dans ce cas, le taux de photoionisation suit la relation simple de la probabilité d'une absorption à N photons :

$$W(I) = \sigma_N I^N \quad (1.9)$$

où σ_N est la section efficace d'une absorption à N photons et I est l'intensité laser.

En fonction des situations, il peut être difficile de disposer de données fiables pour les sections efficaces d'absorption à N photons. Une façon d'obtenir des valeurs de section efficace est de mener le calcul avec la théorie de Keldysh et de vérifier son traitement asymptotique pour les faibles intensités. Par exemple, on notera sur la figure 1.5 que pour $\gamma \gg 1$, le taux calculé suit exactement la loi $W(I) = \sigma_6 I^6$ (ligne rouge en pointillée) avec $\sigma_6 = 4 \times 10^{13} \text{ (TW.cm}^{-2}\text{)}^{-6} \text{ cm}^{-3} \text{ ps}^{-1}$ tel que trouvé expérimentalement dans les références [25, 26, 27]. Pour les ordres multiphotoniques peu élevés, il est possible d'évaluer directement les sections efficaces par des mesures de transmission de type Z-Scan. Par

exemple, les travaux récents de van Driel *et al* [9, 28] offrent des valeurs de coefficients d'absorption à deux et trois photons pour le silicium dans toute la gamme de longueurs d'onde proche infrarouge.

Il est clair que la nature nonlinéaire de la description multiphotonique fait que les sections efficaces varient très fortement avec N . On peut appréhender cette variation avec une loi d'échelle moyenne (empirique) donnée par [29] :

$$\sigma_N^* \approx 10^{-19} (10^{-31 \pm 2})^{N-1} \quad (1.10)$$

exprimée en $\text{cm}^2 \text{N} \cdot \text{s}^{N-1}$ pour une absorption à N photons. On remarque que cette loi traduit d'une évolution de 31 ordres de grandeurs lorsque l'on passe d'une ionisation à N photons à une ionisation à $N+1$ photons. C'est l'ordre de grandeur qu'il convient de retenir. Cette loi est très approximative et ne saurait se substituer aux traitements spécifiques à chaque matériau et conditions lasers tels que décrit ci-dessus.

1.2.1.3 Ionisation par effet tunnel

Pour les champs forts et/ou les grandes longueurs d'onde menant à $\gamma \ll 1$, la photo-ionisation devient un processus tunnel. Comme illustré sur la figure 1.4(b), le champ électrique de la radiation laser induit une distorsion de la structure de bande de la même façon qu'il est susceptible d'abaisser le potentiel de Coulomb qui lie l'électron de valence à son atome parent. Ainsi, si le champ est suffisamment fort, l'électron peut passer à travers la bande interdite (ou la barrière de potentiel) par effet tunnel et devient un électron libre dans la structure.

Pour les atomes et les molécules, la probabilité d'ionisation par effet tunnel est habituellement décrite par l'expression proposée par Zener [30]. Pour les solides et en accord avec le formalisme de Keldysh, ce taux prend la forme :

$$W(I) \propto \exp\left(\frac{-2\Delta_{BG}^{3/2}\sqrt{m}}{3e\hbar E}\right) \quad (1.11)$$

Cette expression est identique au cas des atomes et molécules traité par Zener. Ceci à la différence près que l'exposant est réduit d'un facteur 2 et le potentiel d'ionisation est remplacé par la valeur de bande interdite pour les solides. Sur la figure 1.5, cette expression décrit fidèlement le taux calculé pour $\gamma \ll 1$ c'est-à-dire pour $I > 3 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ (non montré). Il convient ici de remarquer que l'ionisation par effet tunnel est susceptible d'intervenir à chaque maximum du champ électrique tous les demi-cycles optiques ce qui implique par nature une dynamique attoseconde. Cette dynamique est déjà abordée dans certaines études récentes [31, 32]. Nous tenterons de pousser plus loin la discussion grâce l'utilisation de grandes longueurs d'onde qui favorise ce régime (voir chapitre 3).

1.2.2 Mécanismes collisionnels

Comme dans toute expérience d'interaction avec les solides, le dépôt, transfert et transport d'énergie s'appuient également sur les mécanismes collisionnels. En fonction des mécanismes, cela peut conduire à des événements d'ionisation ou participer à la thermalisation et à la relaxation du système.

- Ionisation par impact et avalanche électronique :

L'ionisation par avalanche s'appuie sur la répétition au cours du temps (pendant la durée d'impulsion) de l'absorption par les porteurs libres suivie de l'ionisation par impact.

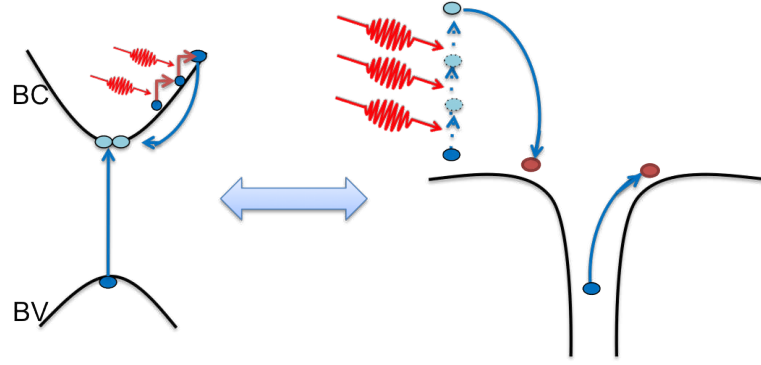


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de l’ionisation par avalanche. Un électron libre absorbe linéairement plusieurs photons menant à l’ionisation par impact d’un autre électron. Ces effets se réalisent en cascade induisant la multiplication du nombre de porteurs libres.

Comme le montre la figure 1.6, un électron déjà présent dans la bande de conduction peut absorber linéairement et successivement plusieurs photons par processus d’absorption Bremsstrahlung inverse. Durant l’interaction, ceci amène les électrons à des états plus énergétiques. Lorsque le niveau d’énergie excède $2\Delta_{BG}$, l’électron peut ioniser par impact un autre électron de la bande de valence. Ce processus est également schématisé sur la figure 1.6. Ceci mène à deux électrons proches du minimum de la bande de conduction qui peuvent à nouveau absorber séquentiellement l’énergie du faisceau et ioniser à nouveau les électrons de la bande valence.

Ainsi, en première approximation, la densité électronique croît avec un terme proportionnel à l’intensité et à la population de la bande de conduction tout au long de l’impulsion. Le taux d’ionisation par avalanche prend alors la forme générale [33] :

$$W_{av}(I, N) = \alpha NI \quad (1.12)$$

où α est le coefficient d’ionisation par avalanche propre à chaque matériau et exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$.

Le développement de l’ionisation par avalanche nécessite la présence d’électrons dans la bande de conduction. En fonction des situations, la densité d’électrons libres initiale peut venir de plusieurs contributions : par excitation thermique, par dopage de type N du matériau ou par photoionisation (voir ci-dessus) durant les premiers instants de l’interaction. De manière générale, l’utilisation d’impulsions courtes favorise les processus intrinsèques (photoionisation à partir de la bande de valence) par rapport aux processus résultant de la présence de défauts ou dopants. Néanmoins, comme pour la photoionisation, des travaux expérimentaux sont nécessaires pour mieux comprendre les conditions de déclenchement de l’avalanche avec des impulsions femtosecondes. Nous contribuons à ces efforts en proposant une étude sur l’ionisation nonlinéaire du silicium pré-ionisé et dopé de type N (chapitre 5).

1.2.3 Equation générale de l’évolution de la densité d’électrons libres

A partir de la description des mécanismes d’ionisation, il est alors possible d’établir l’équation générale de l’évolution de la densité d’électrons libres. Sous sa forme la plus simplifiée, nous pouvons écrire :

$$\frac{dn(t)}{dt} = W(I) + \alpha NI - \frac{N}{\tau} \quad (1.13)$$

Les deux premiers termes positifs correspondent à la physique d'ionisation et le dernier terme négatif traduit la recombinaison des électrons avec un temps caractéristiques τ .

On trouve parmi les processus de relaxation : les relaxations radiatives, les relaxations de type électron-électron (ex : Auger) et électron-phonon. Sauf exceptions telles que le piégeage d'excitons dans la silice [34, 27], les temps caractéristiques de relaxation sont supérieurs à la picoseconde comme le montre la figure 1.7. Ce terme peut donc être négligé si l'objet est simplement de décrire la densité d'excitation du matériau. Il traduit néanmoins le transfert de l'énergie des électrons vers la matrice et joue donc un rôle important pour décrire les mécanismes de modification des matériaux faisant suite à l'interaction. Dans l'équation (1.13), nous avons fait apparaître un seul terme de relaxation ($\frac{N}{\tau}$) mais il est clair qu'il peut être remplacé par plusieurs termes si plusieurs mécanismes de relaxation avec des temps caractéristiques différents interviennent.

Pour le terme de photoionisation ($W(I)$), nous avons vu qu'il est possible d'utiliser le formalisme de Keldysh (voir 1.2.1.1) ou en fonction du régime d'interaction opter pour une formulation simplifiée de type multiphotonique avec l'équation (1.9) ou de type tunnel avec l'expression (1.11).

1.3 Transfert de l'énergie et claquage optique

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés aux différents mécanismes d'ionisation résultant du dépôt d'énergie lors de l'interaction d'une impulsion femtoseconde dans les matériaux transparents. Ces mécanismes d'ionisation sont conditionnés à la présence du champ laser et ont donc lieu à l'échelle de temps de la durée d'impulsion (voir figure 1.7). Nous nous concentrons maintenant sur les processus dynamiques associés aux porteurs libres générés qui conduisent aux modifications structurales et au retour à l'équilibre du matériau. Ces processus peuvent être divisés en différentes étapes décrites dans cette section et résumées sur la figure 1.7. Il est important de souligner que ces différents processus ne se produisent pas de manière séquentielle mais se chevauchent dans le temps, en formant une chaîne continue d'événements complexes s'étendant de la femtoseconde à la microseconde.

1.3.1 Dynamique des porteurs de charges

1.3.1.1 Processus de thermalisation

Après excitation, les porteurs de charge, c'est-à-dire les électrons et les trous, sont redistribués dans toute la bande de conduction et la bande de valence par interaction porteur-porteur et porteur-phonon ce qui conduit à la thermalisation du matériau.

L'interaction porteur-porteur est un processus à 2 corps qui ne modifie pas l'énergie totale du système excité ou le nombre de porteurs mais peut participer à la thermalisation du système électronique par transfert d'énergie entre les deux corps. Les interactions porteur-porteur induisent rapidement un déphasage ($<10\text{fs}$) par rapport à l'onde laser. La distribution des porteurs de charge approche alors une distribution de Fermi-Dirac sur une échelle de temps allant de quelques femtosecondes à des centaines de femtosecondes dépendant de la nature du matériau [35].

Dans un processus d'interaction porteur-phonon, les porteurs libres peuvent gagner de l'énergie par absorption d'un phonon. Un autre processus peut intervenir où les porteurs peuvent émettre spontanément des phonons. Ce processus ne modifie pas le nombre de porteurs mais l'énergie tend à diminuer en raison de l'émission de phonons, qui transfère l'énergie à la matrice. Comme les phonons émis sont très peu énergétiques (typiquement de l'ordre du meV), il faut plusieurs événements d'interaction porteur-phonon, et donc

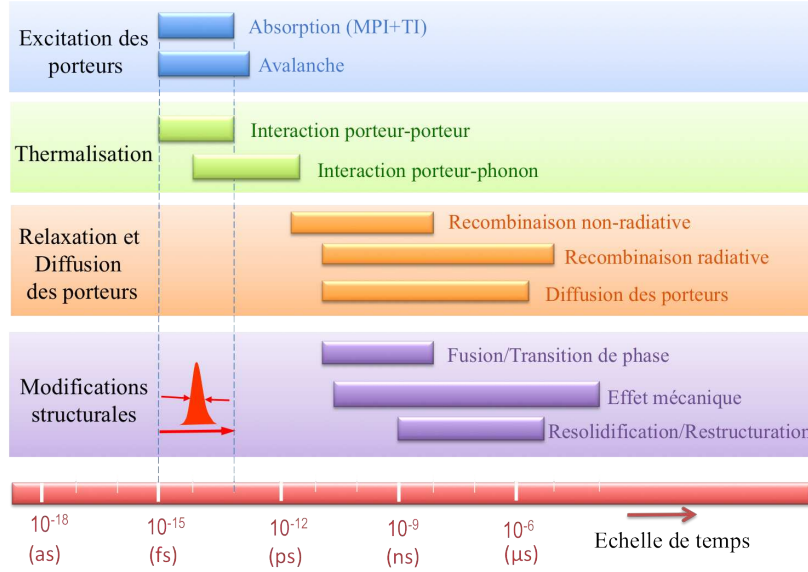


FIGURE 1.7 – Echelle de temps des phénomènes physiques liés à l’interaction d’une impulsion laser femtoseconde avec des matériaux transparents. L’absorption de la lumière se produit à l’échelle femtoseconde (à l’échelle de la durée d’impulsion). Il vient ensuite les processus de thermalisation et de relaxation s’accompagnant du transfert d’une partie de l’énergie absorbée vers la matrice selon les processus indiqués. Le matériau peut continuer à subir des effets thermomécaniques sur des échelles de temps longues (μ s).

plusieurs picosecondes, avant que les porteurs et la matrice ne soient à l’équilibre thermodynamique ($T_e = T_{ion}$).

1.3.1.2 Processus de relaxation et diffusion des porteurs

Après thermalisation ($> \text{ps}$), les porteurs de charges se relaxent par recombinaison électron-trou ou diffusent hors de la zone d’excitation. Les échelles de temps de chacun des processus possibles sont résumées sur la figure 1.7.

Parmi les processus de relaxation, on distingue les recombinaisons radiatives et non-radiatives des porteurs de charge [35, 36]. Pour une recombinaison radiative, l’énergie des porteurs en excès est rendue sous la forme d’un photon (luminescence). Ces processus sont relativement lents (à l’échelle nanoseconde) par rapport aux autres mécanismes de recombinaison. Les processus de recombinaison non-radiative comprennent la recombinaison Auger, la recombinaison sur défauts et le piégeage. La recombinaison Auger est un processus à trois corps. Un électron et un trou se recombinent et l’excès d’énergie excite un électron à un niveau plus élevé dans la bande de conduction. Il peut se développer à des échelles de temps aussi courtes que $\approx 10 \text{ ps}$ [37]. Ce processus diminue le nombre de porteurs (électrons+trou) mais garde l’énergie totale constante. La recombinaison d’un électron excité peut avoir lieu sur un niveau d’énergie inférieur introduit par un défaut (ou impuretés) ou peut intervenir par piégeage sous forme d’exciton comme il est observé expérimentalement dans les diélectriques [34]. L’excès d’énergie de l’électron est transféré à la matrice par émission de phonon.

La diffusion des porteurs tend également à supprimer les porteurs libres de la région excitée (le volume focal) mais contrairement aux procédés de recombinaison, elle n’est pas à l’origine d’une diminution globale du nombre total de porteurs dans le matériau. Ces as-

pects peuvent jouer un rôle important dans les semiconducteurs où la mobilité des porteurs est importante. Dans le cas du silicium, la mobilité des électrons est de $1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ donnant lieu à une longueur de diffusion des électrons de $60 \text{ nm} \cdot \text{ps}^{-1}$ [6]. Des travaux révèlent également un ralentissement de la diffusion des porteurs due à la fermeture de la bande interdite pour des très fortes excitations [38, 39, 40]. Cette remarque est importante car si elle est vérifiée, cela doit aider au confinement des interactions. Dans le cas du a-SiO₂, la longueur de diffusion des électrons est évaluée à $10 \text{ nm} \cdot \text{ps}^{-1}$ [41]. Ces valeurs de diffusion sont largement inférieures aux dimensions des taches focales obtenues avec nos objectifs de focalisation ($>2 \text{ } \mu\text{m}$). Les électrons photogénérés dans la zone focale restent donc confinés dans cette région pour des temps relativement longs.

1.3.2 Modifications structurales des matériaux

1.3.2.1 Effets thermiques et structuraux sur la matrice

Lorsque les porteurs libres et la matrice se retrouvent à l'équilibre thermique et les porteurs libres en excès ont relaxé, le matériau est fondamentalement le même qu'un autre matériau chauffé par d'autres moyens. Le matériau peut alors subir une modification si la température du réseau est supérieure au seuil de fusion ou d'ébullition du matériau. Pour exemple, les températures de fusion du silicium et de la silice (a-SiO₂) sont respectivement de 1688 K et 1880 K. Si aucune transition de phase n'a lieu dans la région excitée, la température revient à la valeur ambiante à l'échelle de temps de quelques microsecondes. Si la fusion a eu lieu, une phase de resolidification et de réorganisation structurale intervient.

En réalité, il faut plusieurs picosecondes pour atteindre l'équilibre thermique. Pour les matériaux excités par des impulsions lasers ultra-courtes, ces régimes extrêmement violents sont donc associés à des situations de très fort déséquilibre ($T_e \gg T_{ion}$) permettant d'accéder à des transitions de phase particulières. De manière générale, on parle le plus souvent de transition de phase ultra-rapide. Par exemple, le matériau peut alors être surchauffé et reste solide jusqu'à la nucléation de régions de liquide ou de gaz qui se développent ensuite progressivement dans le matériau. Nous avons également évoqué la notion d'explosion de phase [15].

En parallèle de ces effets, des phénomènes électrostatiques et de charge d'espace peuvent intervenir dans ces régimes de forte ionisation. Ces effets s'accompagnent d'un transfert d'énergie cinétique aux ions de la matrice. Il s'agit d'un canal de relaxation et de réorganisation structurale (ou ablation en surface) susceptible d'intervenir avant même que les considérations liées aux changements de phase n'interviennent. Dans cette catégorie d'effets structuraux, nous avons déjà évoqué les notions d'explosion électrostatique ou coulombienne observées sur des expériences en surface [16, 17].

Enfin, des effets mécaniques se développent inévitablement dans ces régimes d'excitation violente des matériaux. Une pression ou une onde de choc est susceptible de se séparer du volume focal excité. Ces effets sont à l'origine de l'observation de contraintes dans les matériaux irradiés [42]. Ils sont très prononcés dans les expériences visant l'étude de situations dites de micro-explosion [43, 44, 45].

1.3.2.2 Critère de claquage optique

Avec l'utilisation des impulsions ultra-courtes, l'apparition de modifications permanentes ou d'endommagement dans les matériaux est souvent associée à la notion de claquage optique. Dans les descriptions théoriques, le seuil de claquage est souvent défini comme la condition (intensité ou fluence) nécessaire pour atteindre une densité critique de porteurs libres dans la région focale. Empruntée à la physique des plasmas, la densité

critique utilisée dans de nombreuses études [46, 47, 48] est directement donnée par :

$$N_{cr} = \frac{\omega^2 m_e \varepsilon_0}{e^2} \quad (1.14)$$

où ω est la fréquence laser, m_e et e sont respectivement la masse et la charge d'un électron et ε_0 est la permittivité du vide. Cette expression correspond à la densité au-dessus de laquelle le plasma créé par ionisation devient fortement réfléchissant et absorbant menant ainsi localement à un dépôt considérable d'énergie laser avec comme conséquence inévitable la modification structurale du matériau. Nous donnerons les valeurs de densité critique pour les principales longueurs d'onde de notre étude dans le chapitre 2.

1.3.3 Exemples de réorganisation structurale dans la silice et applications

La figure 1.8 présente les différents régimes de modification accessibles dans la silice fondue (a-SiO₂) à partir d'interaction femtoseconde locale dans le volume du matériau. Les morphologies de modification sont séparées par des conditions de durée d'impulsion et d'énergie laser. Ces aspects sont largement étudiés dans la silice car il s'agit du matériau de base pour développer des applications en photonique [49, 50].

Pour des durées d'impulsion courtes (<150 fs) avec l'énergie laser placée juste au-dessus du seuil de modification (figure 1.8 : regime 1), l'analyse par microscopie à force atomique (AFM) après gravure de la zone modifiée (50 fs, 100 nJ) révèle une modification locale uniforme dans la zone focale. Ce régime de modification est associé à une densification du matériau s'accompagnant d'une augmentation de l'indice de réfraction de l'ordre de $\Delta n/n > 10^{-3}$. Il est particulièrement attractif car il permet l'écriture directe de guides d'onde pour la fabrication de microdispositifs photoniques dans les verres [1, 51, 52].

Le second régime (figure 1.8 : regime2) correspond à des énergies plus élevées (>150 nJ pour NA=0.65). Avec un analyse par microscopie électronique (MEB) de la zone modifiée, on observe l'apparition de nanostructures planaires avec une orientation perpendiculaire au champ électrique du laser. Le seuil d'apparition de ces structures dépend de la durée d'impulsion (voir figure 1.8). La formation de ces réseaux est largement étudiée car ils permettent d'inscrire des variations d'indices plus importantes (de l'ordre du pourcent). Ces structures induisent également de la biréfringence de forme et permettent donc d'implémenter directement des fonctions optiques relativement complexes à l'échelle micrométrique dans les matériaux (exemple : microlentilles, lames d'onde, etc. . .) [53, 54, 55]. Elles représentent également un intérêt pour l'inscription de données pérennes dans le volume de matériaux diélectriques [2]. La formation de ces structures peut être contrôlée par les paramètres lasers mais également par la composition (dopage) des matériaux [56].

A un niveau d'excitation supérieur (figure 1.8 : regime 3) atteint avec des énergies et des durées d'impulsion plus importantes, on constate la présence de disruptions dans les nanostructures et les modifications sont beaucoup plus désordonnées. La réalisation de canaux dans ce régime permet alors d'implémenter des fonctions de filtrage sur des dispositifs de microfluidique. La capacité de pénétration des liquides dans ces structures permet également de développer des technologies de fabrication assistée par gravure chimique [57, 58].

Enfin, lorsque les impulsions sont focalisées avec des ouvertures numériques très importantes, on peut obtenir des conditions de microexplosion du matériau grâce au confinement extrême de l'interaction [44]. A la fin de l'interaction, on trouve alors un volume vide de dimension micro- ou nanométrique entouré d'un matériau densifié (figure 1.8 : en haut à droite). Ce régime permet d'accéder à des conditions de pression et de température inaccessibles par d'autres techniques. Il est notamment utilisé pour l'étude de nouvelles phases cristallographiques dans les solides [43].

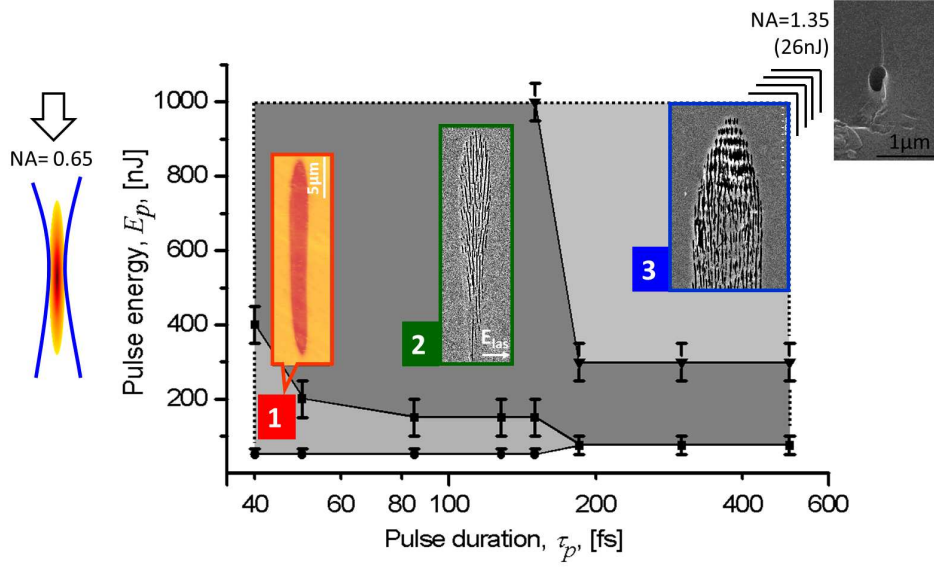


FIGURE 1.8 – Régimes de modification observés dans le volume de a-SiO₂. En fonction des paramètres (durée d'impulsion, énergie des impulsions et focalisation), on passe de modifications uniformes vers la formation de nanostructures planaires perpendiculaires au champ laser puis la disruption des structures jusqu'à des conditions de micro-explosion laissant un trou dans le volume de SiO₂. La figure est adaptée à partir des données des références [44, 49].

1.4 Synthèse et problématiques associées aux grandes longueurs d'onde

En résumé, nous avons introduit les principaux mécanismes allant de la photoionisation jusqu'au claquage optique dans les matériaux transparents. La description s'appuie sur l'état des connaissances acquises grâce aux nombreux travaux sur les interactions femtosecondes dans les diélectriques à la longueur d'onde de 800 nm. Cependant, l'objectif de cette étude est de généraliser la discussion dans le cas des semiconducteurs et plus particulièrement du silicium. Ceci passe inévitablement par une augmentation de la longueur d'onde dans l'infrarouge ($\lambda > 1.1 \mu\text{m}$) où la transparence de ce matériau apparaît.

Par nature, les mécanismes d'ionisation nonlinéaire sont dépendants de la longueur d'onde. En augmentant la longueur d'onde, nous augmentons la nonlinéarité d'interaction et il est intéressant de comprendre les conséquences éventuelles sur la réponse des matériaux diélectriques. Avec ces longueurs d'onde, on peut également interagir avec les semiconducteurs avec des nonlinéarités similaires à celles des régimes étudiés dans les diélectriques dans le domaine visible. Un objectif de nos travaux est donc d'évaluer si la physique que nous avons brièvement décrite dans ce chapitre et transposable directement dans les semiconducteurs. Dans ce sens, nous menons une étude expérimentale inédite qui traite de la question de la physique d'ionisation nonlinéaire et des conditions nécessaires au claquage optique des semiconducteurs tout en menant une étude parallèle dans les diélectriques.

Il est important de remarquer que même si des impulsions avec des énergies modestes sont utilisées lors de nos expériences (typiquement inférieures au μJ), leurs durées subpicosecondes fait qu'il s'agit d'interaction avec des puissances (10 kW-10 MW) et des intensités (10^{10} - $10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$) très importantes. Par simplicité, nous avons concentré nos

descriptions sur les processus d'absorption nonlinéaire et de dynamique électronique qui sont directement en relation avec le claquage optique de la matière. Néanmoins, il est clair que ces expériences s'accompagnent d'autres effets influant sur la propagation des impulsions (ex : automodulation de phase, autofocalisation, interaction avec le plasma ionisé, aberrations...). Une description exhaustive de ces effets et la compréhension de l'interaction entre tous ces effets peut s'avérer complexe. L'objectif principal de cette étude n'est pas de traiter des aspects propagatifs mais de se concentrer sur la physique d'ionisation nonlinéaire. Ainsi, nous tentons au maximum de limiter ces effets de propagation dans nos expériences traitant des aspect fondamentaux (chapitre 3 et 4) par des précautions expérimentales décrites dans le chapitre 2. Nous visons une analyse directe des données sans avoir besoin de modèle propagatif complexe. Néanmoins, nous réalisons des expériences de modification (chapitre 5) à des intensités et des puissances où nous avons conscience de l'importance de ces effets dans ce régime.

Chapitre 2

Cadre de l'étude et méthode expérimentale

Sommaire

2.1	Source femtoseconde accordable dans le domaine proche infrarouge	24
2.1.1	La source laser Titane :Saphir	24
2.1.2	L'amplificateur paramétrique optique et accordabilité en longueur d'onde	25
2.1.3	Caractérisation des impulsions ultra-brèves infrarouges	29
2.2	Description des diagnostics en transmission	33
2.2.1	Dispositif expérimental	34
2.2.2	Mesures de transmission	37
2.3	Mise en évidence de l'absorption nonlinéaire dans les matériaux transparents	42
2.3.1	Confinement et localisation de l'absorption nonlinéaire	42
2.3.2	Réponse nonlinéaire d'absorption	47
2.4	Effets modifiant la propagation d'impulsions intenses fortement focalisées	49
2.4.1	Conséquence des aberrations sphériques et correction	49
2.4.2	Propagation nonlinéaire	52
2.4.3	Interaction avec le plasma	55
2.5	Résumé et conclusion	56

Dans ce chapitre, nous accordons tout d’abord une attention particulière aux dispositifs mis en place pour générer et accorder en longueur d’onde des impulsions ultra-brèves dans le domaine du proche infrarouge. La caractérisation expérimentale des impulsions obtenues est effectuée à l’aide de différents diagnostics. Dans une seconde partie, nous détaillons les différents outils expérimentaux mis en place afin d’étudier la physique d’ionisation nonlinéaire à l’intérieur des matériaux transparents dans le proche IR. Nous présentons en troisième partie les résultats d’expériences permettant de révéler les paramètres importants de cette étude.

2.1 Source femtoseconde accordable dans le domaine proche infrarouge

Le système laser femtoseconde accordable en longueur d’onde disponible au laboratoire LP3 repose sur un amplificateur paramétrique optique. Dans la suite du manuscrit, nous utilisons l’abréviation OPA (de l’anglais *Optical Parametric Amplifier*) pour le nommer. Dans cette partie, nous décrivons la source laser Titane :Saphir amplifiée utilisée pour pomper le système OPA, le principe de fonctionnement de l’OPA et les caractéristiques des impulsions utilisées dans nos expériences.

2.1.1 La source laser Titane :Saphir

Le laser Titane :Saphir utilisé pour le pompage de l’OPA est un système commercial (Société SpectraPhysics, modèle Hurricane). Il délivre des impulsions ultra-brèves d’une centaine de femtosecondes, d’énergie maximum de 1 mJ à la longueur d’onde fondamentale de 800 nm.

Le Laser Titane :Saphir est composé de deux parties : (i) un oscillateur (modèle Mai-Tai) et (ii) un étage d’amplification régénératrice s’appuyant sur la technique de dérive de fréquence¹. Le principe de fonctionnement général de la chaîne laser est résumé sur la figure 2.1.

(i) L’oscillateur est un laser équipé d’un système de blocage de mode permettant de délivrer des impulsions de 100 femtosecondes avec une énergie de quelques nanojoules et un taux de répétition de 80 MHz. Le milieu actif de l’oscillateur est composé d’un barreau de Saphir dopé au Titane pompé par un laser Nd :YVO₄ doublé en fréquence ($\lambda=532$ nm). En sortie de l’oscillateur, les impulsions sont étirées temporellement jusqu’à quelques nanosecondes afin de diminuer l’intensité crête permettant de ne pas endommager les composants du système de l’amplificateur. Le faisceau est ensuite dirigé vers l’amplificateur.

(ii) L’amplificateur est composé d’une cavité laser dans laquelle se trouve un second cristal Titane-Saphir pompé par un laser pulsé Nd :YLF doublé en fréquence ($\lambda=527$ nm). L’injection et l’extraction des impulsions dans la cavité sont réalisées par la combinaison d’une cellule de Pockels et d’un polariseur à l’angle de Brewster. Les impulsions sont extraites de la cavité après une amplification atteinte de l’ordre du millijoule.

Comme le montre la figure 2.1, les impulsions sont finalement compressées pour restaurer une durée d’impulsion de 100 femtosecondes.

En sortie de chaîne, le faisceau possède une répartition gaussienne ($M^2 < 1.3$) et une polarisation linéaire (horizontale). Le taux de répétition est ajustable jusqu’à 1 kHz. Cependant, la plupart des expériences discutées dans ce manuscrit sont réalisées au taux de

1. connu sous l’abréviation CPA de l’anglais *Chirped Pulse Amplification*

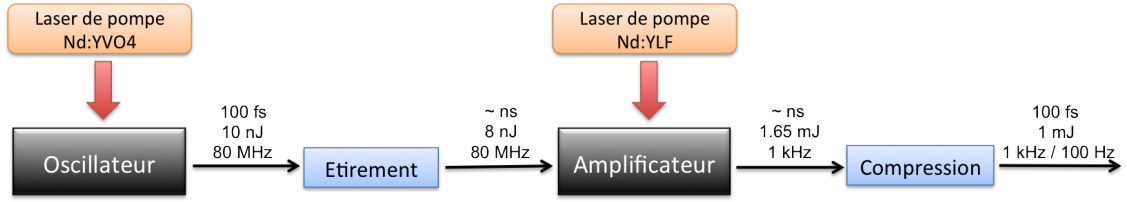


FIGURE 2.1 – Principe de fonctionnement de la chaîne laser Titane-Saphir

répétition de 100 Hz pour permettre l'acquisition automatisée du signal de chaque impulsion.

2.1.2 L'amplificateur paramétrique optique et accordabilité en longueur d'onde

2.1.2.1 Sources intenses dans le proche infrarouge

Il existe différentes technologies permettant de générer des impulsions femtosecondes aux longueurs d'onde d'intérêt pour notre étude. Parmi les plus développées, on peut citer les oscillateurs paramétriques optiques [59] (connu sous l'abréviation OPO) et les lasers à fibres infrarouges [60] (ex : laser à fibres dopé à l'Erbium ou au Ytterbium). Ces systèmes trouvent leurs applications principales dans le domaine des interactions à bas flux telles que la microscopie [61, 62, 63], la spectroscopie [64, 65, 66] mais aussi dans le domaine des télécommunications et de la sécurité [67, 68, 69].

Pour cette étude, nous visons des régimes d'ionisation de matériaux diélectriques et semiconducteurs qui nécessitent des niveaux d'énergie difficilement accessibles par ces technologies. La technologie OPA permet de délivrer des impulsions femtosecondes infrarouges de hautes énergies ($E > 100 \mu\text{J}$) et devient alors une alternative pertinente. Nous verrons que de tels niveaux d'énergie permettent d'étudier les processus d'interaction nonlinéaire à haut flux ($I > \text{TW}/\text{cm}^2$) jusqu'aux régimes de micro-usinage et de nanofabrication par laser dans tout type de matériaux transparents.

Un avantage majeur des technologies paramétriques optiques (OPO et OPA) comparées aux lasers fibrés est l'accordabilité en longueur d'onde possible dans le proche IR. La longueur d'onde devient alors un paramètre de contrôle dans les expériences. Dans notre étude, nous nous concentrons dans un domaine de longueurs d'onde compris entre $1.2 \mu\text{m}$ et $2.2 \mu\text{m}$ mais il convient de noter que les OPA permettent communément d'accéder continûment à toute longueur d'onde dans la gamme $0.25\text{-}10 \mu\text{m}$ par conversion de fréquence des signaux générés (harmoniques, somme, différence).

2.1.2.2 Principe général de fonctionnement d'un OPA

Un OPA permet de convertir la fréquence d'un faisceau Pompe vers une fréquence inférieure contrôlable au travers d'une interaction optique nonlinéaire. Le principe est schématisé sur la figure 2.2. Il consiste à faire interagir un faisceau Pompe de fréquence ω_p et un faisceau Signal de fréquence ω_s avec les électrons liés d'un cristal nonlinéaire. Dans la configuration utilisée, l'amplification paramétrique est obtenue à l'aide d'un cristal de β -barium borate (BBO) possédant une forte susceptibilité nonlinéaire d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$). Le faisceau Pompe est alors converti par processus nonlinéaire en un faisceau Signal de fréquence ω_s et un faisceau complémentaire $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ appelé Idler. Il y a alors transfert d'énergie du faisceau Pompe vers le faisceau Signal et l'Idler. En sortie du cristal, le faisceau Pompe initial est atténué, le faisceau Signal initial est amplifié et un faisceau Idler est généré.

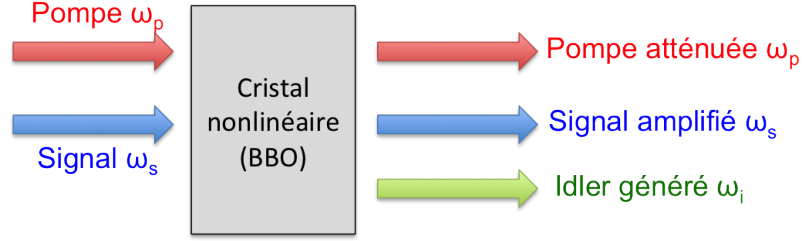


FIGURE 2.2 – Schéma de principe d'amplification paramétrique réalisée à l'aide d'un cristal BBO.

L'amplification paramétrique optique est gouvernée par deux conditions :

- **La conservation de l'énergie** : Lors du processus de conversion de fréquence, les fréquences du Signal et de l'Idler sont nécessairement inférieures à la fréquence de Pompe. Elles doivent impérativement satisfaire la relation de conservation de l'énergie des photons suivante :

$$\hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \hbar\omega_i \quad (2.1)$$

Cette relation est représentée à l'aide de niveaux d'énergie virtuels sur la figure 2.3(a). La position du niveau intermédiaire est imposée par la seconde condition.

- **L'accord de phase** : La conversion de fréquence du faisceau Pompe est efficace seulement si la condition d'accord de phase suivante est respectée :

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i = 0 \longrightarrow \frac{n_p}{\lambda_p} = \frac{n_s}{\lambda_s} + \frac{n_i}{\lambda_i} \quad (2.2)$$

avec k le nombre d'onde défini par $k = \omega/v_\phi = n/\lambda$ où v_ϕ est la vitesse de phase de l'onde considérée et n l'indice de réfraction du cristal non linéaire à la longueur d'onde λ . Cette relation d'accord de phase peut également s'écrire sous une forme plus générale en fonction des vecteurs d'onde $\vec{k}$:

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i \quad (2.3)$$

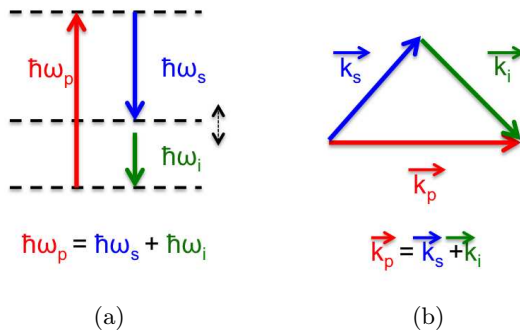


FIGURE 2.3 – Deux conditions sont nécessaires pour obtenir l'amplification paramétrique : (a) la conservation de l'énergie et (b) la conservation de l'impulsion.

Cette relation traduit la conservation de l'impulsion et peut être représentée géométriquement comme sur la figure 2.3(b).

Dans la pratique, l'accord de phase est obtenue grâce à la biréfringence du cristal utilisé pour l'amplification paramétrique. Les faisceaux Pompe et Signal possèdent des polarisations perpendiculaires entre elles orientées respectivement selon l'axe ordinaire et extraordinaire du cristal nonlinéaire (accord de phase de type II). Chaque angle d'orientation du cristal correspond alors à un accord de phase pour une certaine longueur d'onde du Signal et de l'Idler. Le changement de l'orientation du cristal permet alors de sélectionner continûment la longueur d'onde de travail (Signal ou Idler) pour les expériences.

2.1.2.3 Description du système utilisé

L'OPA utilisé pour cette étude est également un système commercial de la société Spectra Physics (modèle 800CF). Pour une utilisation optimale du dispositif, les conditions requises pour le faisceau Pompe sont indiquées dans le tableau 2.1 (données constructeur). Le laser Titane-Saphir délivrant des impulsions de 800 nm, de durée d'impulsion de 100 fs et d'énergie maximum de 1 mJ décrit dans la section 2.1.1 est donc particulièrement adapté pour cet OPA.

Lors de nos expériences, uniquement la moitié de l'énergie disponible du laser Titane-Saphir (environ 0.5 mJ) sera utilisée pour le pompage de l'OPA². Dans des conditions optimales de fonctionnement, les données constructeur prévoient alors un faisceau en sortie de l'OPA d'énergie maximum supérieure à 50 μJ (Signal+Idler), de durée d'impulsion inférieure à 130 fs et de spectre en longueur d'onde accordable entre 1.1 et 3 μm (voir tableau 2.1).

Paramètres lasers	Conditions requises pour le faisceau Pompe	Performance Signal ($\lambda = 1.3 \mu\text{m}$)	Performance Idler ($\lambda = 2.08 \mu\text{m}$)
Energie laser	1 mJ 0.5 mJ 0.3 mJ	75 μJ 35 μJ 18 μJ	35 μJ 20 μJ 10 μJ
Durée d'impulsion	<130 fs	<130 fs	<130 fs
Longueur d'onde	800 nm $\pm$ 5nm	1.1-1.6 μm	1.6-3 μm
Taux de répétition	1-5 kHz	1-5kHz	1-5kHz
Stabilité en énergie	$\leq 3\%$	< 3%	< 3%

TABLE 2.1 – Conditions requises pour le faisceau Pompe et performances associées des faisceaux générés en sortie de l'OPA (Signal et Idler).

L'ensemble du dispositif OPA utilisé est décrit sur la figure 2.4. La génération des impulsions IR se décompose en trois étapes : la génération de lumière blanche (i) qui met à disposition la longueur d'onde du Signal avant amplification et deux étages d'amplification (ii) et (iii). Nous détaillons ici chacune de ces étapes :

(i) La génération de lumière blanche : Une pré-étape doit être mise en place pour générer un faisceau Signal initial de fréquence ω_s nécessaire au déclenchement de l'amplification paramétrique. Ce Signal est obtenu par la génération d'un continuum de lumière

2. Une lame séparatrice est placée en sortie du laser *Hurricane* pour mettre à disposition deux faisceaux femtosecondes pour des expériences différentes.

blanche (GLB). Pour cela, une partie de l'énergie du faisceau Pompe (environ 4 %) de polarisation horizontale est prélevée en début de chaîne (LS_1). Le faisceau est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille (L_1) dans une lame de Saphir (LS). L'interaction du faisceau avec la lame de Saphir engendre le processus d'automodulation de phase qui génère le continuum de lumière blanche. L'énergie du faisceau, contrôlée par une lame demi-onde et un polariseur ($LDO+P$), ne doit pas dépasser quelques microjoules afin d'éviter la filamentation et/ou l'endommagement dans la lame de Saphir. Le continuum est alors re-collimaté (L_2) puis dirigé vers le cristal non linéaire pour réaliser une étape de pré-amplification.

(ii) La pré-amplification : Une première étape d'amplification appelée pré-amplification doit être réalisée afin de générer un faisceau Signal suffisamment énergétique pour rendre efficace l'étape d'amplification paramétrique principale. Pour cela, une partie de l'énergie du faisceau Pompe principal (environ 15%) est prélevée (LS_2). La polarisation du faisceau a été auparavant modifiée en polarisation verticale à l'aide de deux miroirs réfléchissants (M_1+M_2). Un miroir dichroïque (D_1), réfléchissant entre 750 nm et 840 nm et transmettant pour des longueurs d'onde supérieures, permet alors de diriger colinéairement le faisceau Pompe et le continuum de lumière blanche dans le cristal non linéaire. Une première amplification paramétrique est alors réalisée. En sortie du cristal, une combinaison de quatre miroirs ($D_2+ML_3+D_3+ML_4$) permet de rediriger uniquement le Signal vers le cristal non linéaire pour une deuxième amplification (amplification principale).

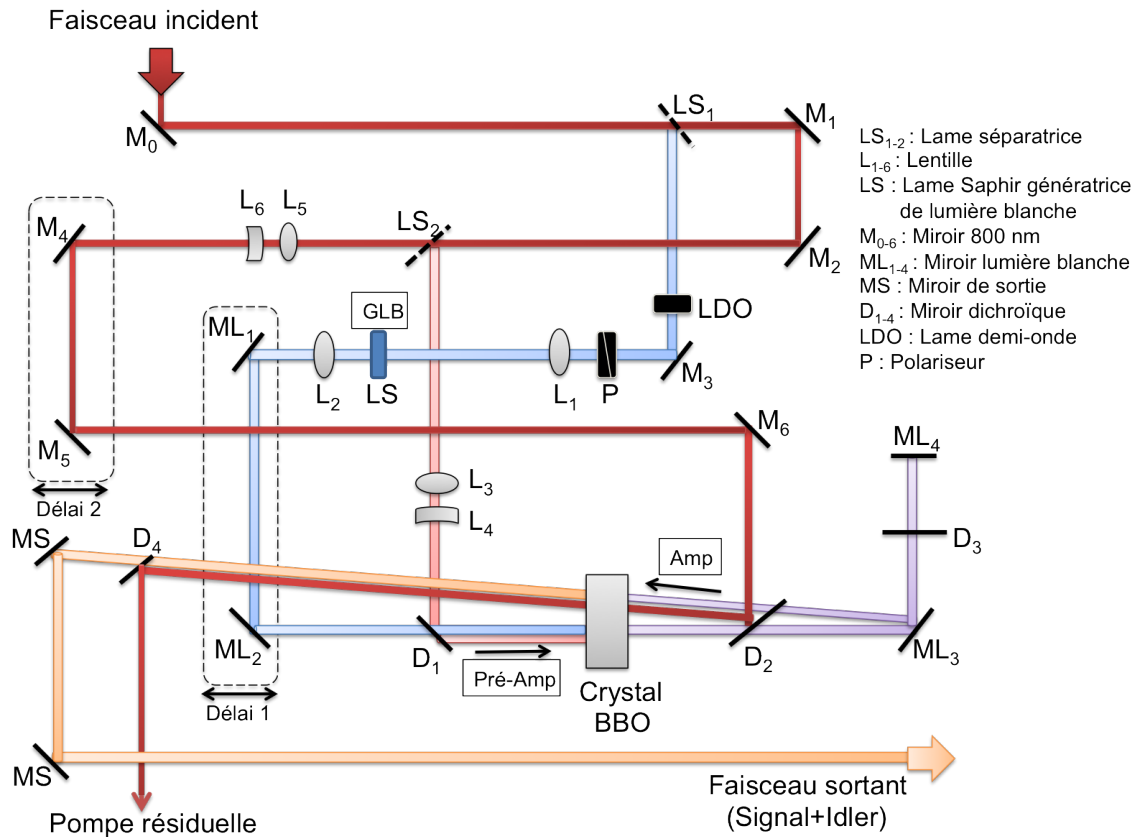


FIGURE 2.4 – Schéma du système optique de l'OPA utilisé dans nos expériences. L'angle entre le passage de pré-amplification et d'amplification est exagéré sur la figure pour simplifier la description. Dans la pratique, cet angle est minimisé.

(iii) **L'amplification principale** : L'amplification paramétrique finale est effectuée dans le même cristal nonlinéaire en superposant colinéairement le faisceau Signal pré-amplifié et le faisceau Pompe principal à l'aide d'un miroir dichroïque (D_2). Plus l'intensité de la Pompe est élevée, plus l'amplification paramétrique est efficace. Cependant, cette intensité est limitée par le seuil d'endommagement du cristal nonlinéaire et des différentes optiques du système. En sortie du cristal, la Pompe résiduelle est évacuée à l'aide d'un miroir dichroïque (D_4). Le faisceau final généré (Signal+ Idler) est dirigé en sortie de l'OPA (MS). Le faisceau Signal et le faisceau Idler possèdent respectivement une polarisation horizontale et verticale dont les longueurs d'onde peuvent être accordées en changeant l'angle d'orientation du cristal.

Lors de l'étape de pré-amplification et d'amplification principale, le processus d'amplification paramétrique ne peut avoir lieu que si le Signal et la Pompe sont superposés spatialement et synchronisés temporellement dans le cristal nonlinéaire. Pour cela, une combinaison de deux lentilles permet d'ajuster la taille du faisceau Pompe dans l'étape de pré-amplification (L_3+L_4) et dans l'étape d'amplification principale (L_5+L_6) afin d'effectuer la superposition spatiale de la Pompe avec le Signal dans le cristal. La taille du faisceau de lumière blanche peut également être ajustée à l'aide de la lentille de re-collimation (L_2). Deux lignes à retard (manuelles) permettent d'effectuer la synchronisation temporelle du Signal avec le faisceau Pompe dans le cristal nonlinéaire lors de l'étape de pré-amplification (Délai 1) et de l'étape d'amplification principale (Délai 2). Le changement de l'angle d'orientation du cristal pour la sélection des longueurs d'onde peut nécessiter un ré-ajustement de ces deux lignes à retard.

2.1.3 Caractérisation des impulsions ultra-brèves infrarouges

Plusieurs paramètres lasers sont mesurés pour nos expériences : la durée d'impulsion, la longueur d'onde ainsi que la qualité spatiale du faisceau. La plupart des dispositifs de caractérisation des lasers femtosecondes fonctionnent à la longueur d'onde fondamentale des sources habituelles (0.8–1.1 μm). Il convient ici de rappeler que les longueurs d'onde d'intérêt de notre étude se situent entre 1.2 μm et 2.2 μm . Les diagnostics utilisés pour caractériser les impulsions lasers nécessitent donc des systèmes spécifiques adaptés pour ce domaine de longueurs d'onde.

2.1.3.1 Mesure de la durée d'impulsion

La durée d'impulsion est mesurée à l'aide d'un autocorrélateur monocoup (Light Conversion, TIPA AT5C3) permettant de mesurer des durées d'impulsion ultra-brèves comprises entre 30 fs et 1 ps. Il possède la spécificité de pouvoir interchanger les filtres calorifiques devant le capteur CCD. En utilisant la réponse résiduelle du capteur en silicium, la sensibilité du dispositif s'étend alors jusqu'à la longueur d'onde 2 μm . Grâce à ce type d'autocorrélateur, nous obtenons la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 à l'aide d'une seule impulsion. Le principe est rappelé sur la figure 2.5(a). L'impulsion est séparée en deux répliques identiques d'intensités égales ($I_1(t) = I_2(t)$) décalées temporellement d'un délai τ contrôlable à l'aide d'un interféromètre. Ces deux répliques se croisent dans un cristal nonlinéaire de type BBO avec un faible angle ϕ . La seconde harmonique est alors générée par interaction nonlinéaire si les impulsions coïncident à la fois temporellement et spatialement. Le profil spatial $S(x)$ de la seconde harmonique générée à la position x est alors proportionnel à la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 ($G_2(2\tau)$) [70] :

$$S(x)\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t+\tau)I_2(t-\tau)dt = G_2(2\tau) \quad (2.4)$$

avec :

$$x = \frac{c\tau}{2n\sin(\phi/2)} \quad (2.5)$$

où c est la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction du cristal nonlinéaire et 2τ le retard entre les deux impulsions. Après déconvolution de la fonction $S(x)$ (avec l'hypothèse d'une forme temporelle), il est alors possible de remonter à la durée d'impulsion de l'impulsion initiale.

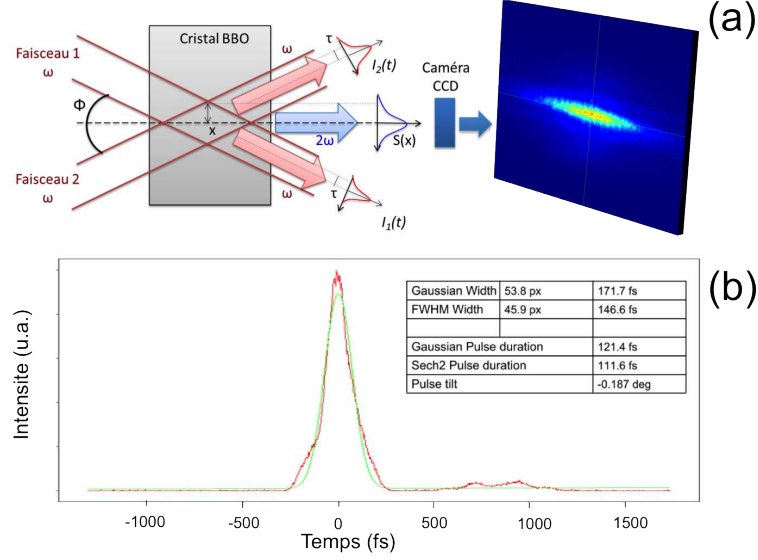


FIGURE 2.5 – (a) Principe de fonctionnement de l'autocorrélateur monocoup et exemple d'image de seconde harmonique se formant sur la CCD avec le faisceau en sortie d'OPA ($\lambda = 1.3 \mu\text{m}$). (b) Analyse du profil $S(x)$ et résultats. La durée d'impulsion (FWHM) est mesurée à ≈ 110 fs (≈ 120 fs avec l'hypothèse d'un profil Gaussien).

Un résultat de mesure en sortie de l'OPA est donné sur la figure 2.5(b). Une durée d'impulsion d'environ 110 fs est mesurée à une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$. Un écart raisonnable de 10 fs est donc observé entre la durée d'impulsion du laser Titane-Saphir et de l'OPA probablement dû à la dispersion par les éléments optiques de l'OPA. La durée d'impulsion a également été mesurée à la sortie des objectifs de focalisation de notre étude. Il a pu être vérifié que les objectifs de focalisation n'engendrent pas de dispersion supplémentaire significative et la durée est maintenue à 110 fs. Cependant, certaines de nos expériences ont été effectuées avec une durée d'impulsion de 130 fs. L'origine de cette dispersion supplémentaire est due à l'utilisation d'un polariseur en sortie de l'OPA pour séparer le Signal et l'Idler. Cette configuration a été principalement utilisée lors du début de ces travaux de thèse. La durée d'impulsion sera indiquée pour chaque expérience.

2.1.3.2 Contrôle de la longueur d'onde

Comme il a été indiqué dans la section 2.1.2.2, nous utilisons un OPA pour générer des impulsions ultra-brèves dans la gamme de longueurs d'onde $1.2\text{-}2.2 \mu\text{m}$. Il est particulièrement important de disposer d'un système permettant de caractériser rapidement le spectre en longueur d'onde des impulsions utilisées.

Lors de nos expériences, la longueur d'onde de travail est régulièrement mesurée à l'aide d'un mini-spectromètre infrarouge (NIRQuest 512-2.5, Ocean Optics). Le dispositif est équipé d'une barrette détecteur de 512 pixels de type InGaAs 'étendu' permettant

d'obtenir une bonne sensibilité dans la gamme 0.9-2.5 μm . La résolution du spectromètre est d'environ 5 nm. Un exemple de spectre obtenu à une longueur d'onde de 1.32 μm est présenté sur la figure 2.6. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du spectre mesuré est d'environ 30 nm, soit un peu plus large que pour des impulsions à la limite de la transformée de Fourier ($\cong 22$ nm).

La figure 2.7 présente le rendement de l'OPA en fonction de la longueur d'onde de travail. Pour chaque orientation du cristal de l'OPA, la longueur d'onde des impulsions est mesurée en utilisant le spectromètre (figure 2.7(a)). L'énergie des impulsions est mesurée en parallèle pour chaque longueur d'onde (figure 2.7(b)). Le rendement maximum des impulsions est obtenu pour un Signal de longueur d'onde 1.3 μm . L'énergie laser est mesurée à l'aide d'un analyseur de puissance de type 'thermique' (Ophir, modèle 3A, sensibilité >10 μW) ayant une bonne sensibilité pour toute la gamme de longueurs d'onde testée.

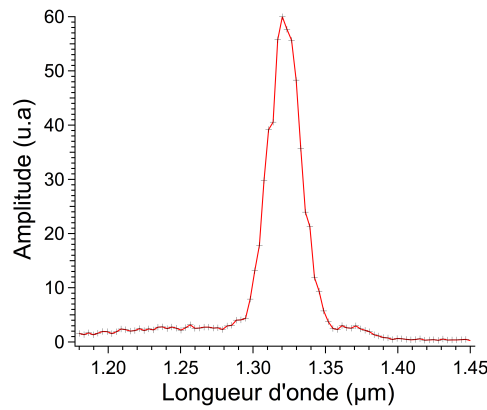


FIGURE 2.6 – Spectre d'une impulsion femtoseconde en sortie d'OPA. Le spectre est centré à 1.32 μm avec une largeur à mi-hauteur d'environ 30 nm.

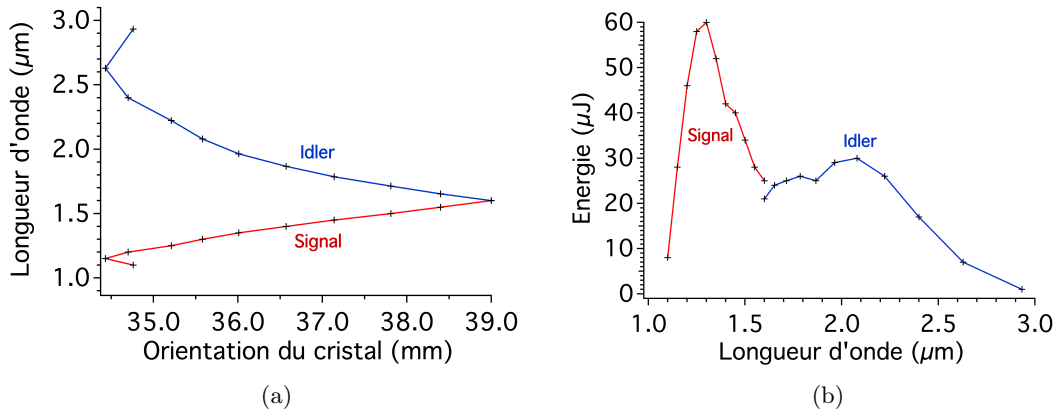


FIGURE 2.7 – (a) Longueurs d'onde générées (Signal et Idler) en fonction de l'orientation du cristal et (b) énergie associée à chaque longueur d'onde mesurée.

2.1.3.3 Caractérisation spatiale du faisceau

- **Profil spatial du faisceau** : Un analyseur de faisceau (Gentec, CCD23-1310, 1.4 MPixel 1360 $\times$ 1024) est utilisé pour visualiser directement le profil spatial 2D des impul-

sions lasers avec une résolution de $4.6 \mu\text{m}$. Cet analyseur utilise la réponse résiduelle d'un capteur en silicium d'une caméra CCD pour visualiser des faisceaux jusqu'à une longueur d'onde de 1350 nm . Le profil spatial des impulsions obtenu dans la direction transverse en sortie de l'OPA est présenté sur la figure 2.8 pour une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$. Il est alors possible d'extraire avec précision la répartition 1D de l'énergie des impulsions selon différentes directions dont un exemple est présenté sur la même figure (profil horizontal et vertical). La répartition de l'énergie est relativement gaussienne sans point chaud significatif. Il est également possible d'extraire le diamètre à $1/e^2$ des impulsions selon différentes directions. Nous avons mesuré que le faisceau généré par l'OPA possèdent une ellipticité inférieure à 1.05 pour une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$.

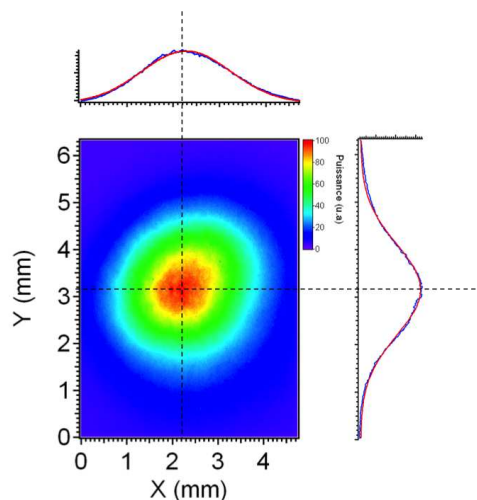


FIGURE 2.8 – Profil spatial 2D du faisceau laser dans la direction transverse pour une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$. La répartition 1D de l'énergie du faisceau est également représentée suivant la direction horizontale et verticale (courbe bleu) et comparée à une fonction Gaussienne (courbe rouge).

- **Facteur de qualité du faisceau :** Dans nos expériences, une mesure expérimentale des dimensions de la tache focale est difficilement réalisable au vu de ses dimensions micro-métriques atteintes avec nos objectifs de focalisation et par conséquent nous nous baserons uniquement sur une estimation théorique. Il est alors nécessaire d'évaluer la qualité optique de notre faisceau afin d'obtenir une estimation fiable des dimensions de la tache focale et de l'intensité.

Dans le cas d'un faisceau gaussien, la qualité optique du faisceau peut être évaluée à l'aide d'un facteur de qualité M^2 [71] décrivant l'écart entre la théorie et la mesure des tailles de faisceau lors de la focalisation. Pour un faisceau réel gaussien, le rayon du faisceau $W(z)$ (à $1/e^2$) en tous points z peut être exprimé à l'aide de la relation suivante :

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + (M^2 \frac{z}{z_R})^2} \quad (2.6)$$

où z_R est la distance de Rayleigh d'un faisceau de qualité gaussienne parfaite de rayon minimum W_0 (voir équation (2.7)). Si les mesures expérimentales coïncident avec l'expression (2.6) pour une valeur de M^2 égale à 1, le faisceau laser possède une qualité optique gaussienne parfaite. L'estimation théorique des dimensions de la tache focale d'un faisceau gaussien est alors fiable. Une valeur de M^2 supérieure à 1.5 désignera un faisceau de mauvaise qualité.

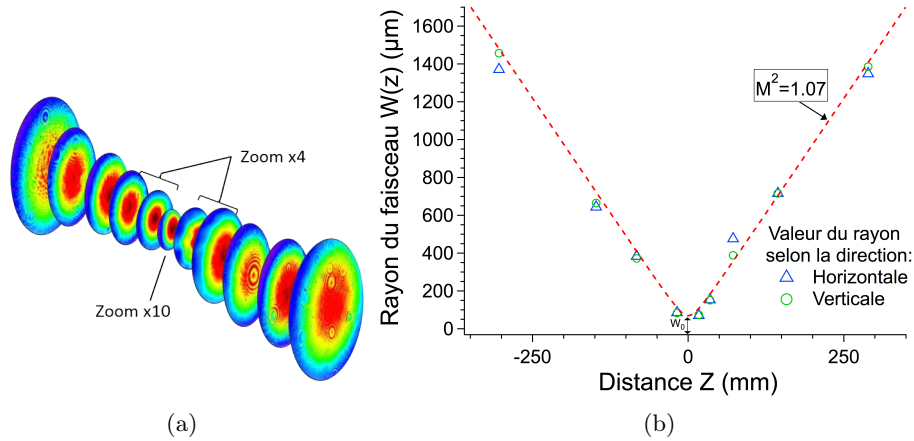


FIGURE 2.9 – Mesure de la caustique du faisceau. (a) Profils CCD mesurés en fonction de la distance sur l’axe optique. (b) Rayons $W(z)$ mesurés selon l’axe horizontal (axe x) et l’axe vertical (axe y) des profils. Les mesures sont également comparées à l’expression (2.6) pour une valeur de M^2 égale à 1.07 (courbe en pointillée).

Afin d’évaluer le facteur de qualité M^2 de notre faisceau, une mesure de la caustique du faisceau est réalisée à l’aide d’une lentille convergente de focale $f = 50$ cm et de l’analyseur de faisceau. Les profils de faisceaux sont enregistrés en fonction de la position z . Ainsi, le rayon du faisceau $W(z)$ peut être mesuré en tout point z selon différentes directions dans le plan transverse. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 2.9.

Pour un fonctionnement optimal de l’OPA, les résultats expérimentaux sont en accord avec l’expression (2.6) pour un facteur de qualité M^2 inférieur à 1.1 (voir fit de la figure 2.9). La qualité de faisceau est donc remarquablement bonne en sortie de l’OPA utilisé. Cette valeur s’explique vraisemblablement par le design de l’OPA avec une amplification en faisceau focalisé s’accompagnant potentiellement d’un filtrage spatial du faisceau. Avec cette qualité de faisceau, nous nous autorisons donc à faire la simplification d’un faisceau gaussien ‘parfait’ dans le reste du manuscrit ($M^2 = 1$). Ce point est particulièrement important pour obtenir une estimation fiable des dimensions de la tache focale et de l’intensité à l’intérieur d’un matériau lors des expériences de forte focalisation.

2.2 Description des diagnostics en transmission

L’objectif de notre étude est de rendre compte de mécanismes d’ionisation nonlinéaire induits par l’interaction laser-matière dans le volume de matériaux transparents. Dans le volume, la mesure directe des ions, électrons ou rayonnements générés par l’interaction³ est impossible ou serait extrêmement complexe. L’analyse de la lumière transmise ayant ionisée le matériau est l’alternative que nous utilisons. De nombreuses études utilisant cette méthode ont été effectuées à 800 nm dans les diélectriques [26, 72]. Nous la généralisons ici à l’IR et aux matériaux semiconducteurs.

3. Il s’agit des méthodes largement utilisées pour les études avancées dans les gaz atomiques et moléculaires.

2.2.1 Dispositif expérimental

2.2.1.1 Descriptif général

L'ensemble du dispositif mis en place pour le diagnostic en transmission est illustré sur la figure 2.10. L'alignement du faisceau est contrôlé à l'aide de deux miroirs (M_1+M_2) placés en sortie de l'OPA. Ces miroirs sont recouverts d'une couche métallique en Or permettant de garantir une réflectivité supérieure à 97% dans toute la gamme de longueurs d'onde de l'étude. Un faisceau de référence est prélevé à l'aide d'une lame séparatrice (LS) puis focalisé à l'aide d'une lentille (L) à l'entrée d'une sphère intégrante couplée à une photodiode (SI_2+PD_2). Le faisceau principal est focalisé à l'intérieur de l'échantillon testé à l'aide d'un objectif de focalisation (OF) de forte ouverture numérique. Après focalisation, le faisceau divergent en sortie de l'échantillon est diagnostiqué pour rendre compte de l'interaction (durée, spectre et énergie de l'impulsion transmise). Nous présentons dans cette partie le dispositif pour la mesure de l'énergie transmise au travers de l'échantillon testé et collectée à l'aide d'une sphère intégrante couplée à une photodiode (SI_1+PD_1) identique à celles utilisée pour collecter le faisceau de référence. Dans cette configuration, il est alors possible d'évaluer l'énergie déposée dans le matériaux pendant l'interaction en fonction des paramètres de l'expérience. Il s'agit du diagnostic principal de notre étude.

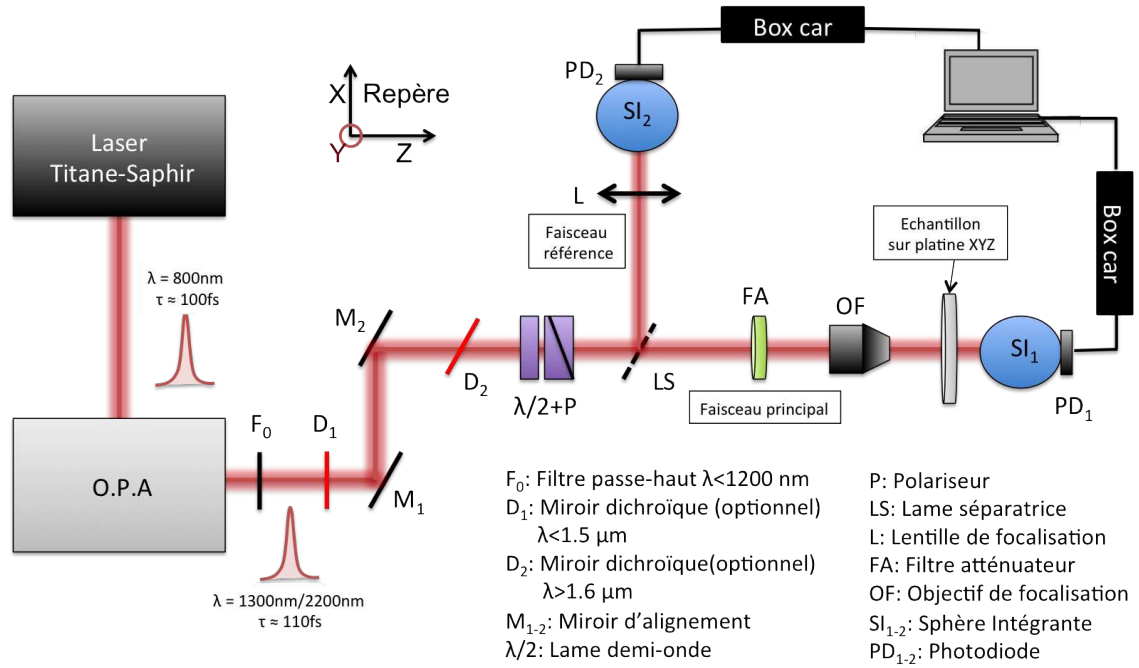


FIGURE 2.10 – Schéma du dispositif expérimental mis en place pour les mesures de transmission.

2.2.1.2 Contrôle des paramètres laser

Pour atteindre les objectifs de cette étude, nous avons fait le choix d'évaluer la réponse nonlinéaire de nombreux matériaux en fonction de différents paramètres lasers directement contrôlables grâce au design de notre dispositif.

- **Contrôle de la longueur d'onde :** Nous avons vu que l'OPA permet d'ajuster la longueur d'onde continûment par rotation du cristal et ré-ajustement des lignes à retard (voir section 2.1.2). Cependant, l'OPA génère simultanément à sa sortie deux faisceaux

colinéaires (Signal et Idler de longueurs d'onde différentes) qu'il convient de séparer selon la longueur d'onde désirée. Pour nos expériences, un total de six longueurs d'onde ont été choisies : $1.2\ \mu\text{m}$ - $1.3\ \mu\text{m}$ - $1.4\ \mu\text{m}$ - $1.58\ \mu\text{m}$ - $2\ \mu\text{m}$ - $2.2\ \mu\text{m}$.

Les quatre premières longueurs d'onde ($1.2\ \mu\text{m}$ - $1.3\ \mu\text{m}$ - $1.4\ \mu\text{m}$ - $1.58\ \mu\text{m}$) sont générées à l'aide du Signal et sont associées à une longueur d'onde Idler (respectivement $2.4\ \mu\text{m}$ - $2.08\ \mu\text{m}$ - $1.85\ \mu\text{m}$ - $1.65\ \mu\text{m}$ voir figure 2.7(a)). Afin d'évacuer l'Idler, un miroir dichroïque (D_2) est placé à 45 degrés sur la trajectoire du faisceau (voir figure 2.10) permettant de transmettre toutes les longueurs d'onde inférieures à $1.6\ \mu\text{m}$ et de réfléchir les longueurs d'onde supérieures générées par l'Idler.

Les deux dernières longueurs d'onde de $2\ \mu\text{m}$ et $2.2\ \mu\text{m}$ sont générées par l'Idler correspondant aux Signaux de longueurs d'onde respectives de $1.35\ \mu\text{m}$ et $1.25\ \mu\text{m}$ (voir figure 2.7(a)). Dans ce cas, un miroir réfléchissant les longueurs d'onde inférieures à $1.5\ \mu\text{m}$ (D_1) est placé sur la trajectoire du faisceau afin d'évacuer le Signal (voir figure 2.10).

Tout au long des expériences, un filtre passe-haut à $1200\ \text{nm}$ (F_0) est également utilisé en sortie de l'OPA afin d'évacuer d'éventuels faisceaux parasites dans le domaine du visible et autres résidus de la pompe.

- **Contrôle de l'énergie laser** : Pour étudier la réponse nonlinéaire des matériaux, le contrôle et la mesure de l'énergie et de l'intensité d'interaction sont cruciaux. Avant chaque expérience, les dispositifs de mesure d'énergie par sphères intégrantes et photodiodes sont systématiquement calibrés à partir de la mesure de puissance moyenne du faisceau. Pour la calibration, l'analyseur de puissance (modèle 3A-OPHIR, sensibilité $>10\ \mu\text{W}$) est placé avant la lame séparatrice.

L'énergie laser maximum arrivant sur l'échantillon est contrôlée à l'aide d'une série de densités optiques infrarouges. Une lame demi-onde et un polariseur rectiligne à nanoparticules (LDO+P) permettent la variation continue de l'énergie laser (voir figure 2.10). La lame demi-onde est montée sur un axe de rotation motorisé et piloté par ordinateur. Des énergies arrivant sur l'échantillon variant de quelques nanojoules à quelques microjoules peuvent ainsi être obtenues. La réponse des interactions en fonction de l'énergie peut ainsi être étudiée par des procédures automatisées.

- **Positionnement de la zone d'interaction** : Le positionnement spatial de l'interaction est également un paramètre important pour interpréter les mesures effectuées. Afin de permettre le déplacement 3D du point focal à l'intérieur du matériau, l'échantillon est monté sur trois platines motorisées orthogonales entre elles selon les axes X,Y,Z pilotées par ordinateur (voir figure 2.10). La vitesse, le déplacement et l'accélération des platines sont contrôlés par un programme développé dans l'environnement Labview. Pour le dimensionnement de la zone d'interaction dans le matériau, nous disposons de plusieurs objectifs de microscope dont nous détaillons les caractéristiques dans la section suivante.

2.2.1.3 Objectifs de focalisation et dimensions du volume focal

Dans le but de confiner l'interaction nonlinéaire à l'échelle micrométrique et d'atteindre des intensités de l'ordre du $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, les impulsions lasers sont focalisées dans le matériau à l'aide d'objectifs de microscope de fortes ouvertures numériques comprises entre 0.3 et 0.65.

Deux types d'objectifs ont été utilisés lors de nos expériences : des objectifs en transmission spécialement adaptés pour travailler dans le domaine proche infrarouge (taux de transmission d'environ 80 % à $1300\ \text{nm}$) et un objectif en réflexion recouvert d'une couche métallique en aluminium. Quelques caractéristiques de ces objectifs sont exposées dans le tableau 2.2.

Type d'objectif	Modèle	Ouverture Numérique	Distance de travail (en mm)	Correction des aberrations
Transmission	LMPLN($\times 10$)	0.3	18	Non
Transmission	LCPLN($\times 20$)	0.45	8.3	Sphérique (Si et SiO ₂)
Reflexion	50102-01($\times 36$)	0.53	10.4	Chromatique
Transmission	LCPLN($\times 50$)	0.65	4.5	Sphérique (Si et SiO ₂)

TABLE 2.2 – Caractéristique des différents objectifs de focalisation utilisés

Les dimensions du volume focal sont communément caractérisées par deux grandeurs physiques : le col du faisceau en général appelé *waist* w_0 et le paramètre confocal b (voir figure 2.11).

Pour un faisceau gaussien, le *waist* w_0 représente le rayon à $1/e^2$ de la distribution de l'intensité obtenu dans le plan focal de l'objectif (voir figure 2.11). Il peut être estimé à l'aide de l'équation suivante :

$$w_0 = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (2.7)$$

où λ est la longueur d'onde laser et NA l'ouverture numérique de l'objectif.

Le paramètre confocal b est défini par $b=2z_R$ où z_R est la distance de Rayleigh (voir figure 2.11). La distance de Rayleigh représente la distance selon l'axe de propagation (axe Z) pour laquelle le rayon à $1/e^2$ du faisceau est égal à $\sqrt{2}w_0$. Elle est décrite par l'expression :

$$z_R = \frac{n_0\pi w_0^2}{\lambda_0} \quad (2.8)$$

Avec ces deux grandeurs w_0 et z_R , le rayon à $1/e^2$ des faisceaux ($w(z)$) peut être estimé en tout point z à l'aide de l'expression suivante⁴ :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} \quad (2.9)$$

Les tailles de *waist* et les distances de Rayleigh lors d'une focalisation dans l'air ($n_0 = 1$) sont évaluées pour les deux longueurs d'onde principalement utilisées dans nos expériences.

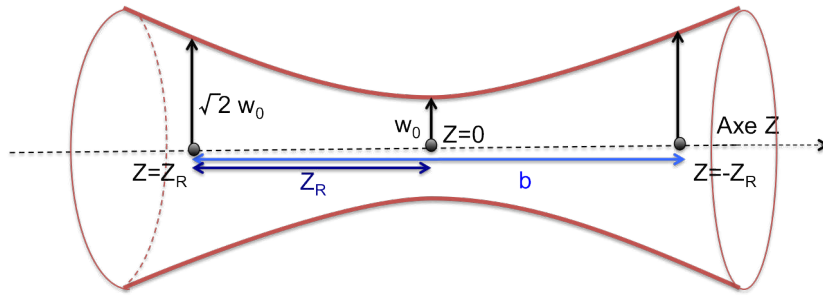


FIGURE 2.11 – Conventions pour décrire la taille du volume focal lors de la focalisation

Le tableau 2.3 illustre le changement de dimensions du volume focal qui peut être obtenu en changeant l'objectif de focalisation ou la longueur d'onde. Ainsi selon l'ouverture

4. Dans le cas d'une focalisation dans le matériau, l'hypothèse est faite que l'interaction laser-matière ne modifie pas la propagation des impulsions dans le matériau. Nous discuterons le domaine de validité de ce point dans la suite du manuscrit.

Ouverture Numérique de l'objectif	w_0 et z_R dans l'air pour $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$	w_0 et z_R dans l'air pour $\lambda = 2.2 \mu\text{m}$
0.3	$w_0 = 2.6 \mu\text{m}$ $z_R = 17 \mu\text{m}$	$w_0 = 4.4 \mu\text{m}$ $z_R = 29 \mu\text{m}$
0.45	$w_0 = 1.7 \mu\text{m}$ $z_R = 7.5 \mu\text{m}$	$w_0 = 2.9 \mu\text{m}$ $z_R = 13 \mu\text{m}$
0.53	$w_0 = 1.4 \mu\text{m}$ $z_R = 6 \mu\text{m}$	$w_0 = 2.5 \mu\text{m}$ $z_R = 9.2 \mu\text{m}$
0.65	$w_0 = 1.2 \mu\text{m}$ $z_R = 3.6 \mu\text{m}$	$w_0 = 2.0 \mu\text{m}$ $z_R = 6.1 \mu\text{m}$

TABLE 2.3 – Tailles du waist (w_0) et de la distance de Rayleigh dans l'air (z_R) obtenues pour les différentes ouvertures numériques des objectifs utilisés et pour les deux longueurs d'onde principalement testées.

numérique et la longueur d'onde utilisées, w_0 peut varier d'une valeur minimum de $1.3 \mu\text{m}$ à une valeur maximum de $4.4 \mu\text{m}$. Lors de la focalisation des impulsions dans le matériau, il est important de souligner que la distance de Rayleigh estimée lors d'une focalisation dans l'air est multipliée par l'indice de réfraction du matériau. Le volume focal est par conséquent allongé. Par exemple, dans le cas d'une focalisation avec un objectif d'ouverture numérique de 0.3 et une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$, la distance de Rayleigh est estimée à $60 \mu\text{m}$ dans le Silicium comparée à une estimation de $17 \mu\text{m}$ dans l'air.

2.2.2 Mesures de transmission

Nous présentons dans cette partie, la manière dont est réalisée une mesure de transmission en régime d'ionisation. Nous présentons également les différents effets linéaires mesurés en transmission en régime de faible intensité dont il est important de tenir compte dans l'analyse des résultats.

2.2.2.1 Détails expérimentaux

La mesure de transmission repose sur la mesure de l'énergie de l'impulsion sur un bras de référence et de transmission. Chaque bras est équipé d'une sphère intégrante et d'une photodiode capable de collecter des signaux dans le domaine de longueur d'onde de notre étude. Un système d'acquisition permet d'automatiser les mesures. Le dispositif de transmission est résumé sur la figure 2.12. Nous décrivons ici les spécificités de ces équipements.

- **Les sphères intégrantes :** L'intérieur des sphères intégrantes (Newport, modèle 819D-OPT) est équipé d'un revêtement SpectralonTM possédant un coefficient de réflexion diffus supérieur à 96% dans la gamme $0.7\text{--}2.5 \mu\text{m}$. Ainsi, les signaux lumineux provenant de n'importe quel point de la surface interne de la sphère sont distribués de façon égale à tous les autres points de la sphère. Le faisceau entrant dans la sphère est donc converti en un champ uniforme intégré spatialement insensible aux changements spatiaux, angulaires et de polarisation du faisceau incident. La sphère intégrante peut être notamment considérée comme un diffuseur de lumière qui conserve l'énergie mais détruit l'information spatiale.

Les sphères intégrantes utilisées possèdent une large entrée (diamètre de 83 mm) particulièrement adaptée à la collecte de faisceaux fortement divergents. Lors de nos expériences de focalisation, le point focal est placé au plus près de l'entrée de la sphère afin d'optimiser son fonctionnement et de collecter la totalité du faisceau divergent transmis. L'utilisation

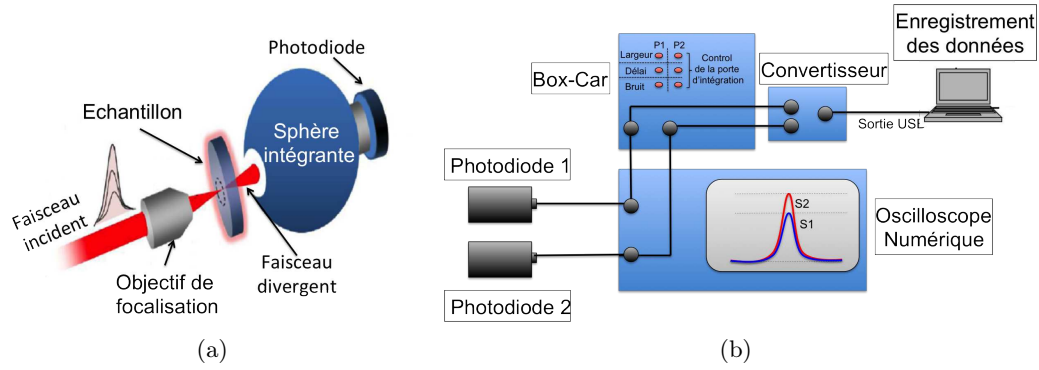


FIGURE 2.12 – (a) Dispositif de collecte du signal et (b) schéma du système d’acquisition pour la mesure de transmission.

de sphères intégrantes est particulièrement adaptée à nos expériences de forte focalisation car elles assurent que la totalité du faisceau en sortie de l’échantillon est collectée, même si des effets de diffusion (vers l’avant) ou de défocalisation par plasma interviennent lors de l’ionisation du matériau.

Pour les expériences, les sphères sont équipées de photodiodes sur l’une des ouvertures de sortie. Selon les longueurs d’onde exploitées, deux types de photodiodes sont utilisées.

- **Les photodiodes** : Des photodiodes équipées de capteur en Germanium (Thorlabs, Model PDA-50B) sont utilisées pour détecter les longueurs d’onde comprises entre $1.2\ \mu\text{m}$ et $1.6\ \mu\text{m}$ émises par le faisceau Signal. Pour détecter les longueurs d’onde de $2\ \mu\text{m}$ et $2.2\ \mu\text{m}$ émises par le faisceau Idler, nous devons nous tourner vers un autre type de détecteurs. Nous utilisons des photodiodes InGaAs refroidies (Thorlabs, model PDA-10DT) ayant un domaine de sensibilité dans la gamme $1.2\text{-}2.5\ \mu\text{m}$. A l’aide de ces deux types de photodiodes, il est possible de détecter des faisceaux avec des énergies minimales de l’ordre de quelques nanojoules. Pour la détection d’énergies supérieures (jusqu’au microjoule), des densités optiques sont placées sur les photodiodes afin d’éviter leur saturation.

- **Le système d’acquisition** : Comme le montre la figure 2.12(b), les photodiodes sont reliées à un système d’acquisition composé de plusieurs éléments permettant l’analyse et l’enregistrement des signaux détectés. Les photodiodes sont reliées à un oscilloscope numérique pour visualiser en permanence les signaux sur l’écran de l’oscilloscope. Les signaux sont ensuite dirigés vers un système électronique dit *boxcar* qui permet d’intégrer le signal des photodiodes. Pour cela, une porte d’intégration est ajustée pour une réponse linéaire du système à l’énergie des impulsions. Les données sont ensuite enregistrées sur ordinateur à l’aide d’un convertisseur analogique-numérique (National Instrument, Modèle Ni-9210) puis traitées à l’aide d’une procédure informatique spécialement développée sous l’environnement Igor Pro.

2.2.2.2 Principe et procédure de la mesure

L’analyse en transmission est effectuée à partir des signaux des photodiodes du faisceau principal et du faisceau de référence interprétés à l’aide du système d’acquisition. La transmission des impulsions à travers un échantillon (T) est calculée en effectuant le rapport de la mesure du signal principal avec échantillon (S_e) et sans échantillon (S_0). Pour chaque mesure, la valeur du signal principal (S_e et S_0) est systématiquement comparé à la

valeur du signal de référence associé ($S_{ref(e)}$ et $S_{ref(0)}$) afin d'éliminer l'incertitude liée aux fluctuations de l'énergie laser. Ainsi, la transmission est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$T = \frac{S_e/S_{ref(e)}}{S_0/S_{ref(0)}} = \frac{S_e}{S_{ref(e)}} \times \frac{S_{ref(0)}}{S_0} \quad (2.10)$$

Cette approche permet de tenir compte des pertes en transmission dues aux phénomènes linéaires et nonlinéaires. Elle nécessite uniquement la calibration du bras de référence pour évaluer l'énergie laser. Elle Pour interpréter la réponse nonlinéaire des matériaux, il reste alors à évaluer et mesurer la réponse linéaire.

2.2.2.3 Pertes en transmission d'un faisceau de faible intensité : réponse linéaire

Avant de nous intéresser aux phénomènes d'absorption nonlinéaire, nous devons tenir compte de tous les effets linéaires qui peuvent intervenir en régime de faible intensité. Ces effets linéaires peuvent en effet contribuer à une perte en transmission du signal de la lumière transmise à travers le matériau dont il faut tenir compte.

2.2.2.3.1 Réflexion aux interfaces

Dans le domaine de longueurs d'onde étudié, les matériaux considérés sont systématiquement transparents en régime de faible intensité. La principale source de pertes en transmission d'une impulsion de faible intensité traversant un matériau en incidence normale est due aux réflexions multiples aux interfaces illustrées sur la figure 2.13. En régime de faible intensité, le coefficient de transmission T_0 d'une impulsion à travers le matériau peut être exprimé à l'aide de l'expression suivante :

$$T_0 = T_1 + T_2 + T_3 \dots \quad (2.11)$$

$$= (1 - R)^2 + (1 - R)^2 \times R^2 + (1 - R)^2 \times R^4 + \dots \quad (2.12)$$

$$= (1 - R)^2 \times (1 + R^2 + R^4 + \dots) \quad (2.13)$$

où R est le coefficient de réflexion de l'impulsion lors de la traversée de l'interface air-matériau.

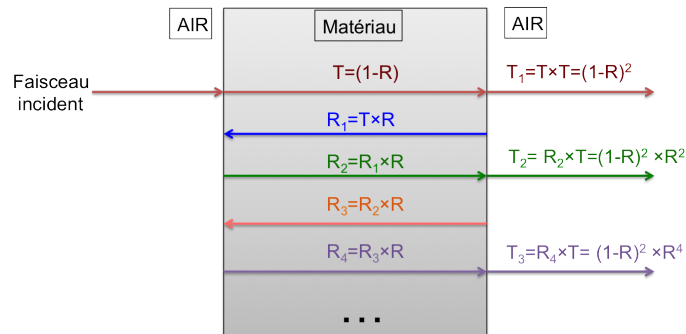


FIGURE 2.13 – Représentation des réflexions multiples aux interfaces lors de la traversée d'une impulsion dans un matériau. Les faisceaux ont été décalés pour une meilleure visualisation.

En incidence normale, le coefficient de réflexion R peut être exprimé uniquement en fonction de l'indice de réfraction réel n_0 du matériau⁵ par l'expression suivante :

$$R = \frac{(n_0 - 1)^2}{(n_0 + 1)^2} \quad (2.14)$$

Bien entendu, l'indice de réfraction réel n_0 du matériau dépend de la longueur d'onde de l'impulsion. Pour tenir compte cette dépendance, on utilise alors l'équation de Sellmeier [73] et/ou les tables trouvées dans la littérature [74, 75, 76].

Les différents matériaux utilisés lors de nos expériences sont répertoriés dans le tableau 2.4. L'indice de réfraction n_0 et les coefficients de réflexion R et de transmission T_0 associés ont été reportés pour une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$. Les mêmes calculs ont été effectués pour toutes les autres longueurs d'onde testées. Au final, l'écart du taux de transmission dans la gamme de longueurs d'onde $1.2\text{-}2.2 \mu\text{m}$ ne varie pas au delà de 1 % pour chaque matériau utilisé. Le coefficient de transmission de l'impulsion au travers de chaque matériau a également été vérifié expérimentalement pour chaque condition en régime de faible intensité (faisceau non focalisé).

Matériaux	Indice de réfraction $n_0(\lambda = 1.3\mu\text{m})$	Reflexion R à l'interface air-matériau	Transmission T_0
Silicium (Si)	3.50	0.3086	0.5282
Sélénure de Zinc (ZnSe)	2.46	0.1780	0.6977
Sulfure de Zinc (ZnS)	2.27	0.1508	0.7378
Bromure de Potassium (KBr)	1.54	0.0451	0.9135
Silice (a-SiO ₂)	1.44	0.0325	0.9370
Fluorure de Magnésium (MgF ₂)	1.37	0.0243	0.9524
Fluorure de Calcium (CaF ₂)	1.42	0.0301	0.9415

TABLE 2.4 – Indice de réfraction n_0 à une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ et coefficients de réflexion R et de transmission T_0 associés en régime de faible intensité pour les différents matériaux utilisés.

2.2.2.3.2 Absorption linéaire en régime de faible intensité

L'autre source de pertes en transmission d'une impulsion traversant un matériau est due à l'absorption linéaire résiduelle. Deux principaux types d'absorption linéaire peuvent intervenir : l'absorption par les porteurs ou les défauts et l'absorption par le réseau.

- **Absorption linéaire par porteurs ou défauts** : D'une manière générale, plusieurs types d'absorption linéaire par les électrons peuvent avoir lieu : l'absorption intra-bande

5. La partie imaginaire k de l'indice de réfraction étant quasi-nulle pour les matériaux considérés dans notre domaine de longueur d'onde.

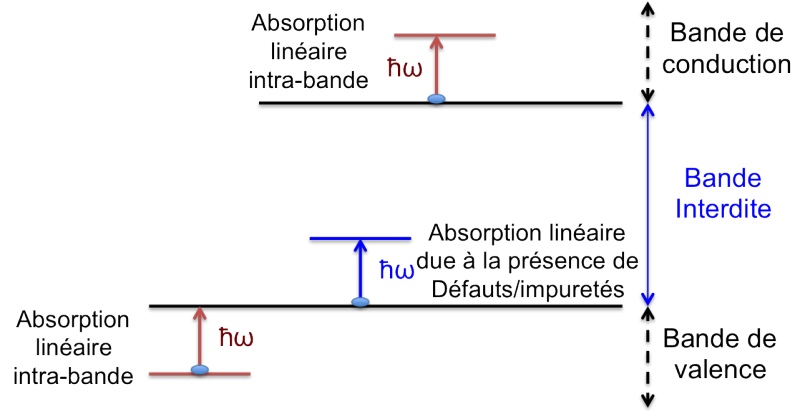


FIGURE 2.14 – Représentation de différents mécanismes d’absorption linéaires dans le cas des semiconducteurs.

dans la bande de valence et dans la bande de conduction ainsi que l’absorption inter-bande. Ces types d’absorption sont permis à condition que les transitions électroniques qu’elles engendrent soient autorisées en accord avec le principe d’exclusion de Pauli et la conservation du moment k .

Dans le cadre de nos expériences, l’absorption linéaire inter-bande ne peut pas avoir lieu en raison de la faible énergie du photon comparée à la bande interdite des matériaux utilisés ($E_\gamma < E_{gap}$). Cependant, la présence d’impuretés ou de défauts dans le réseau cristallin peut introduire des niveaux d’énergie dans la bande interdite autorisant ainsi une absorption linéaire par les électrons de valence (voir figure 2.14). Dans notre cas, nous nous attachons à travailler avec des matériaux de grande pureté permettant de négliger ces effets. D’une manière générale, aucun de nos diagnostics ne s’est révélé sensible à la provenance des matériaux selon les fournisseurs, indiquant la validité de cette simplification.

Dans le cas des semiconducteurs intrinsèques, une absorption linéaire intra-bande dans la bande de valence ou dans la bande de conduction peut avoir lieu comme illustré sur la figure 2.14. En effet, à température ambiante, une faible densité d’électrons de valence est transférée dans la bande de conduction par agitation thermique. Pour le silicium intrinsèque à température ambiante, cette densité est de l’ordre de 10^{10} cm^{-3} . Par conséquent, la bande de valence est légèrement dépeuplée et les états quantiques libérés autorisent donc des transitions électroniques dans cette même bande par absorption linéaire [77]. De plus, les électrons introduits dans la bande de conduction par agitation thermique peuvent également subir une absorption linéaire dans cette bande. Cependant, ces types d’absorption intra-bande restent le plus souvent relativement faibles et ne contribuent pas de manière significative à l’absorption de l’impulsion. Nous verrons que seuls des niveaux de dopage très élevés engendrent une absorption intra-bande significative. Dans le cas des diélectriques, la bande de valence est quasiment pleine interdisant toute transition électronique dans cette bande et la densité d’électrons libres dans la bande de conduction est quasi-nulle, l’absorption intra-bande est donc négligeable.

- **Absorption linéaire par le réseau :** Dans l’infrarouge, un autre phénomène d’absorption linéaire qui peut avoir lieu est l’absorption de l’impulsion par le réseau. Elle résulte de l’interaction photon-phonon lorsque la fréquence de l’impulsion atteint la fréquence des phonons d’un réseau cristallin. Les fréquences des phonons sont propres à chaque matériau et correspondent aux modes de vibrations autorisés par le réseau [78]. Ainsi, des pics

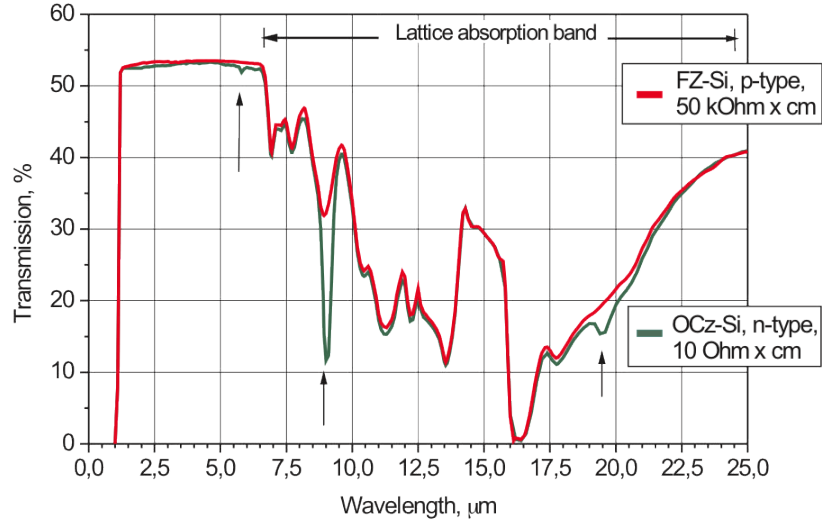


FIGURE 2.15 – Spectre en transmission dans une large gamme de longueurs d’onde infrarouges d’échantillons de silicium faiblement dopés [79].

d’absorption peuvent être observés dans le spectre en transmission d’un matériau aux fréquences des phonons du réseau. Un exemple de spectre en transmission dans l’infrarouge est présenté sur la figure 2.15 pour des échantillons de silicium de natures différentes (dopage, pureté,...) [79]. Il peut alors être observé une large bande d’absorption au delà de $6.5 \mu\text{m}$. Les spectres en transmission permettent également d’observer des raies d’absorption vibrationnelle (flèches sur la figure 2.15) introduites par l’oxygène (défaut) pour le silicium de qualité optique (noté OCz) par rapport au silicium de qualité microélectronique (FZ). De manière générale, ces processus sont observés pour des longueurs d’onde supérieures à celles de notre étude pour nos matériaux [78, 80]. Nous pouvons donc négliger l’absorption linéaire par le réseau dans notre étude. Cependant, il est important de remarquer qu’il serait impossible d’augmenter encore plus loin la longueur d’onde dans nos expériences sans tenir compte de ce phénomène.

En conclusion, les phénomènes d’absorption linéaire sont trop faibles pour contribuer de manière significative à l’absorption de l’impulsion dans nos situations. Seules les réflexions multiples aux interfaces engendrent une perte en transmission de l’impulsion détectable par nos dispositifs.

2.3 Mise en évidence de l’absorption nonlinéaire dans les matériaux transparents

Dans cette section, nous présentons les différents résultats expérimentaux permettant de révéler les paramètres importants influant sur l’absorption nonlinéaire dans les matériaux transparents étudiés.

2.3.1 Confinement et localisation de l’absorption nonlinéaire

2.3.1.1 Description de la méthode Z-Scan

L’expérience Z-Scan est une méthode simple largement employée dans le domaine de l’optique nonlinéaire permettant entre autre la mesure de l’indice nonlinéaire n_2 et de

coefficients d'absorption nonlinéaire d'ordre peu élevés [9, 81, 82]. Dans ces cas, l'approche utilise des faisceaux faiblement focalisés. Nous appliquons ici cette méthode pour de fortes focalisations et des régimes fortement nonlinéaires.

L'expérience *Z*-Scan consiste à traduire le point focal à travers l'échantillon tout en mesurant en même temps la transmission des impulsions. Lors de nos expériences, une platine motorisée d'axe parallèle à la direction de propagation du faisceau (axe *Z*) est traduite à une vitesse de 0.3 mm/s sur une distance de 6 mm. Pour un taux de répétition de 100 Hz, un tir est alors effectué tous les 3 μm selon la direction *Z*. Ainsi, la mesure de transmission est effectuée pour différentes profondeurs de focalisation dans l'échantillon. Lors de l'expérience, les platines motorisées d'axe *X* et *Y*, orthogonales entre elles et perpendiculaires à la direction de propagation *Z*, sont également en mouvement ($v_x=v_y=0.3$ mm/s) afin que chaque impulsion interagisse sur une zone intacte de l'échantillon.

Lors d'une acquisition *Z*-Scan, l'énergie laser est fixée au dessus du seuil d'absorption nonlinéaire de chaque matériau ($E > E_{\text{seuil}}$). Ce seuil sera défini dans la suite du manuscrit.

La figure 2.16 présente un exemple de mesure *Z*-Scan réalisée sur un échantillon de sélénure de zinc (ZnSe) et sur un échantillon de bromure de potassium (KBr) de 3 mm d'épaisseur. Lors de la présentation des résultats, la position *Z* est associée à la position du point focal lors d'une focalisation dans l'air. La position $Z = 0$ correspond à la position du point focal à la surface du matériau. Pour une meilleure comparaison entre les différents matériaux, la transmission des impulsions est normalisée par rapport au niveau de transmission T_0 maximal associé à chaque matériau (voir section 2.2.2.3.1).

Une perte en transmission est observée lorsque la position du point focal se situe dans le matériau. A contrario, aucune perte en transmission n'est observée lorsque la position du point focal se situe en dehors du matériau. Le niveau des pertes en transmission dans le matériau dépend alors de l'énergie laser comme en témoigne la figure 2.17. Pour illustrer cette observation traduisant le caractère nonlinéaire des pertes mesurées, plusieurs mesures *Z*-Scan sont réalisées pour différentes énergies lasers sur un échantillon de suprasil (a-SiO₂) et ont été superposées sur un même graphique (figure 2.17(a)). Pour comparaison, la même expérience est réalisée sur un échantillon de sulfure de zinc (ZnS) (figure 2.17(b)).

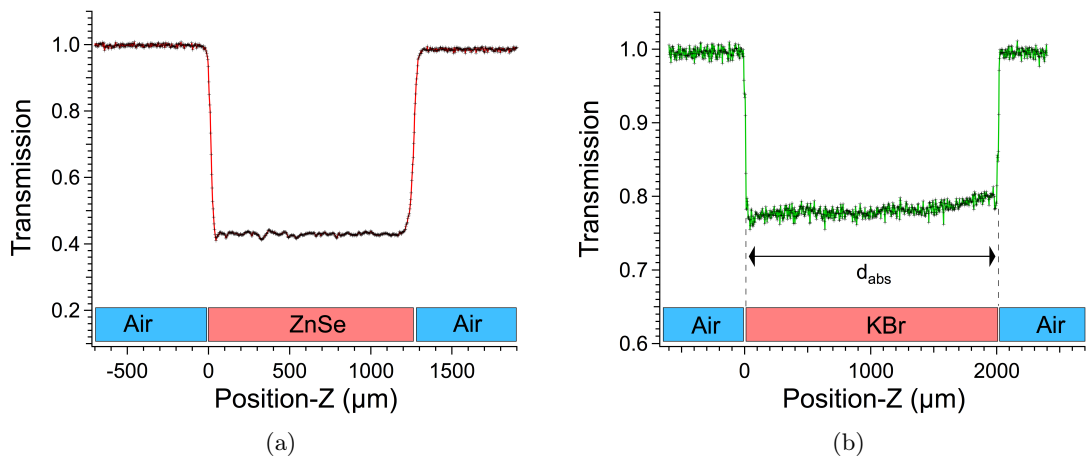


FIGURE 2.16 – Mesure *Z*-Scan réalisée sur (a) un échantillon de sélénure de zinc (ZnSe) et (b) sur un échantillon de bromure de potassium (KBr) d'épaisseur 3 mm. La longueur d'onde de l'impulsion est de 2.2 μm et l'ouverture numérique de l'objectif de focalisation est de 0.3. L'énergie laser arrivant sur l'échantillon est fixée à 385 nJ pour l'échantillon de KBr et à 215 nJ pour l'échantillon de ZnSe.

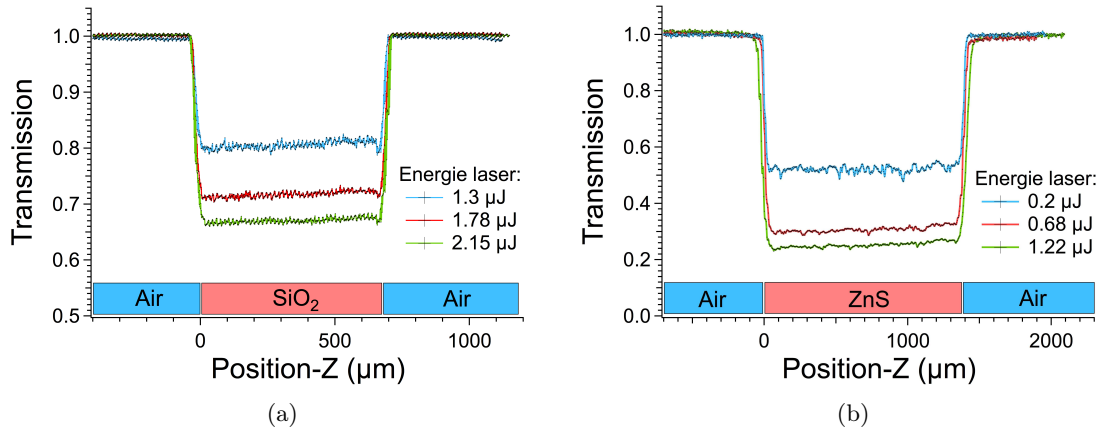


FIGURE 2.17 – Mesures Z-Scan réalisées pour différentes énergies (a) sur un échantillon de suprasil (a-SiO₂) et (b) sur un échantillon de sulfure de zinc (ZnS) d'épaisseurs respectives de 3 mm et de 1 mm. La longueur d'onde de l'impulsion est de 2.2 μm et l'ouverture numérique de l'objectif de focalisation est 0.3.

Pour chaque matériau, plus l'énergie laser est élevée, plus les pertes en transmission dans le matériau sont importantes. Cette observation est interprétable par le fait que plus l'intensité laser est élevée, plus l'ionisation nonlinéaire du matériau est efficace engendrant par conséquent une perte en transmission plus importante.

En comparant les niveaux de transmission à l'intérieur des deux matériaux, les pertes en transmission observées pour une même énergie d'environ 1.3 μJ sont plus importantes dans le cas du ZnS que dans le cas du a-SiO₂. Cette observation s'interprète simplement par la valeur de bande interdite de ces matériaux. Le ZnS possède une largeur de bande interdite inférieure à celle du a-SiO₂ ($\Delta_{BG}(\text{ZnS}) \approx 2.7 \text{ eV} < \Delta_{BG}(\text{SiO}_2) \approx 9 \text{ eV}$). Par conséquent, l'ordre multiphotonique N de l'ionisation nonlinéaire est plus faible dans le cas du ZnS comparé au cas du a-SiO₂ ($N(\text{ZnS})=5$ et $N(\text{SiO}_2)=16$ pour $\lambda = 2.2 \mu\text{m}$). Une absorption plus importante dans le cas du ZnS est ainsi prévisible correspondant à une nonlinéarité d'interaction (N) plus faible.

2.3.1.2 Transitions aux interfaces

Lors de la traversée de l'interface d'une impulsion focalisée, les rayons réfléchis et réfractés du faisceau obéissent aux lois de Snell-Descartes. Les rayons réfractés sont donc déviés d'un angle proportionnel à l'indice de réfraction n_0 du matériau (avec $\sin(\theta_2) = \sin(\theta_1)/n_0$). Comme l'illustre la figure 2.18, la position du point focal dans le matériau est alors également décalée selon l'axe optique d'une valeur proportionnelle à l'indice de réfraction. Lors d'une mesure Z-Scan, la position Z correspond à la position du point focal si le faisceau est focalisé dans l'air. Pour représenter les résultats en fonction de la position réelle de la tache focale dans le matériau (Z_{reelle}), la conversion $Z_{\text{reelle}} = n_{0(\lambda)}Z$ est alors nécessaire.

Par conséquent, à partir d'une mesure Z-scan telle que celles montrées sur les figures 2.16 et 2.17, la conversion s'applique également sur la distance d_{abs} (distance sur laquelle l'absorption est mesurée) pour obtenir la distance réelle d'absorption d_{reelle} ($d_{\text{reelle}} = d_{\text{abs}}n_{0(\lambda)}$). Comme nous pouvions le prévoir, la distance réelle d'absorption correspond donc bien à l'épaisseur du matériau testé. Par exemple, une distance d'absorption d_{abs} mesurée de 2 mm dans le cas du KBr à une longueur d'onde de 2.2 μm (voir figure 2.16(b)) corres-

pond à $d_{reelle} = 3.06$ mm (avec $n_{0(2.2\mu m)} \approx 1.53$) équivalente à l'épaisseur de l'échantillon utilisé pour la mesure (3 ± 0.1 mm).

A partir des mesures Z-Scan, des transitions très abruptes sont observées à la traversée des interfaces des échantillons (voir pour exemple figure 2.16, 2.17 et 2.19). Cette observation révèle que l'absorption nonlinéaire reste confinée dans la région focale où règne une forte intensité. Pour illustrer ce point, nous montrons que le confinement de l'interaction est tellement prononcé que la mesure Z-Scan est sensible à de faibles différences d'épaisseur des matériaux. Sur la figure 2.19, la mesure est répétée sur trois échantillons de silicium avec des différences d'épaisseurs variant de $40 \mu m$. On remarque qu'il est très facile de faire la distinction entre ces échantillons à partir de la mesure de la transmission en raison du confinement de l'interaction dans la région focale.

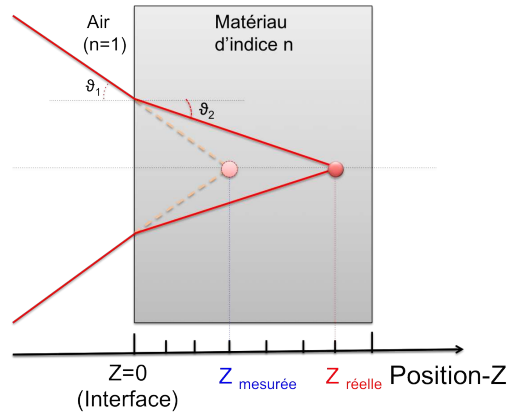


FIGURE 2.18 – Représentation de la position du point focal si le faisceau est focalisé dans l'air (trait en pointillé) ou dans un matériau d'indice n (trait plein)

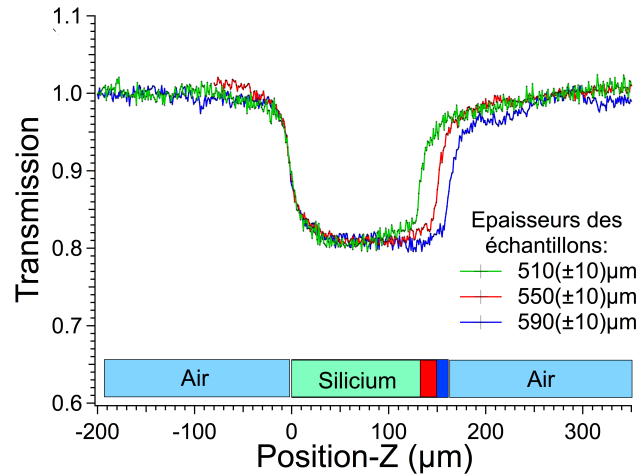


FIGURE 2.19 – Mesures Z-Scan réalisé sur trois échantillons de silicium de faibles différences d'épaisseurs. Les différentes mesures ont été superposées pour une meilleure comparaison. La longueur d'onde utilisée est de $1.3 \mu m$, l'objectif de focalisation utilisé possède une ouverture numérique de 0.53 et l'énergie laser est de 3 nJ. La distance réelle d'absorption ($d_{reelle} = d_{abs}n_{0(\lambda)}$) correspond à l'épaisseur des échantillons avec une différence de mesure inférieure à $40 \mu m$.

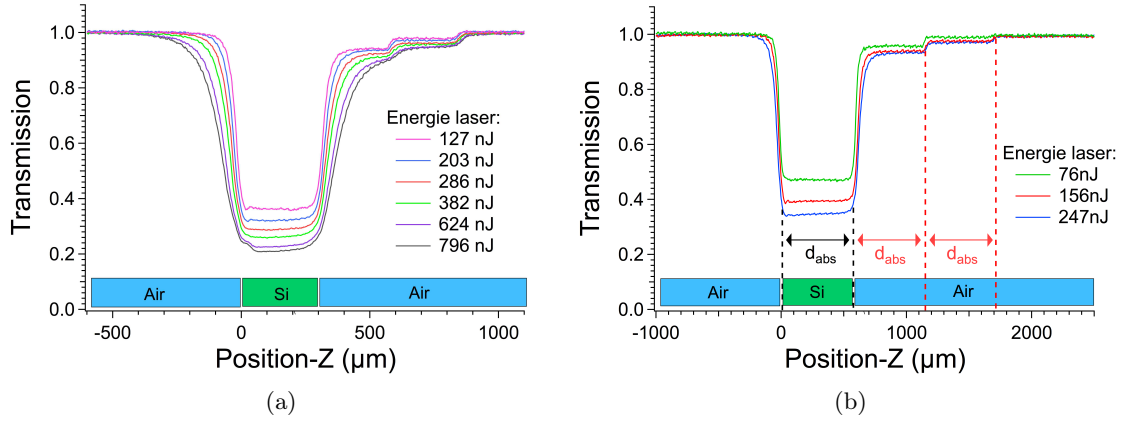


FIGURE 2.20 – Mesures Z-Scan réalisées sur un échantillon de silicium. Les phénomènes (a) de transition aux interfaces et (a) des multiples réflexions du faisceau donnant lieu à une dissymétrie de la mesure sont présentés pour de hautes énergies. La longueur d’onde est de $2.2 \mu\text{m}$ et l’ouverture numérique de l’objectif est de 0.3.

Bien entendu, pour de faibles focalisations et/ou lorsque l’énergie laser est augmentée, les mesures révèlent des transitions de moins en moins abruptes. En effet, dans ces cas, le faisceau est susceptible d’être absorbé largement en amont et en aval du point focal et un déplacement plus important est nécessaire pour faire entrer ou sortir complètement la zone d’absorption du matériau. Cet aspect est illustré par la figure 2.20(a) qui montre les résultats de mesures Z-Scan sur le même échantillon de silicium pour différentes énergies lasers.

En dehors des largeurs de transition qui augmentent avec l’énergie, l’apparition progressive d’une dissymétrie dans la mesure Z-Scan a été observée pour des échantillons de silicium. La figure 2.20(b) montre l’apparition d’un signal en escalier à l’arrière de l’échantillon. Cette observation s’explique par la forte réflectivité du silicium ($R = 0.3$). Ainsi comme l’illustre la figure 2.21, les impulsions focalisées dans l’air à l’arrière de l’échantillon peuvent subir une ou plusieurs réflexions menant à la focalisation d’une fraction du faisceau dans le matériau engendrant à nouveau une absorption par ionisation nonlinéaire. L’intensité du faisceau étant abaissée à chaque réflexion, les *paliers* observés apparaissent progressivement en augmentant l’énergie. Sur la figure 2.20(b), nous montrons que chaque *palier* a une largeur identique d_{abs} témoignant de la traversée de l’échantillon pour chaque faisceau secondaire.

Lors des expériences Z-Scan réalisées avec un objectif d’ouverture numérique de 0.3 (voir pour exemple les figures 2.16 et 2.17), l’absorption des impulsions est relativement constante à l’intérieur de chacun des matériaux utilisés révélant que le dépôt d’énergie est identique quelle que soit de la profondeur de focalisation dans le matériau. Ce phénomène démontre que les propriétés géométriques du volume focal sont relativement bien conservées quelle que soit l’épaisseur de matériau jusqu’à 3 mm d’épaisseur testé. Nous verrons que pour des objectifs de focalisation de plus fortes ouvertures numériques, les propriétés du volume focal peuvent être modifiées en raison de la présence d’aberrations sphériques engendrant une dégradation de l’absorption dans le matériau (voir section 2.4.1).

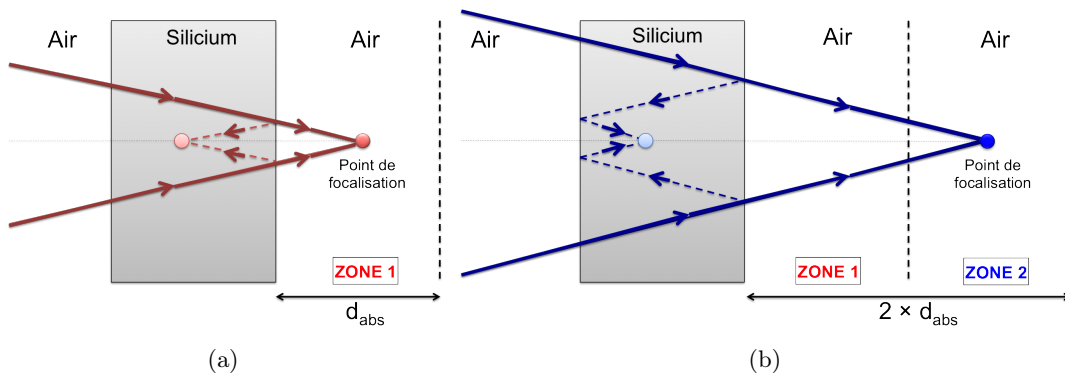


FIGURE 2.21 – Illustration des réflexions multiples menant à l'absorption de faisceaux secondaires lorsqu'un faisceau est focalisé derrière un échantillon de silicium.

2.3.2 Réponse nonlinéaire d'absorption

Les résultats des mesures Z -scan montrent déjà le caractère nonlinéaire des interactions à partir de la mise en évidence de deux caractéristiques. D'abord, l'absorption est confinée dans le volume focal. Ensuite, le niveau d'absorption du faisceau dans le matériau dépend de l'énergie laser. Pour analyser, la physique d'absorption nonlinéaire, nous nous concentrons sur cette seconde caractéristique et nous analysons en détail la dépendance en énergie de la transmission en fonction des paramètres expérimentaux.

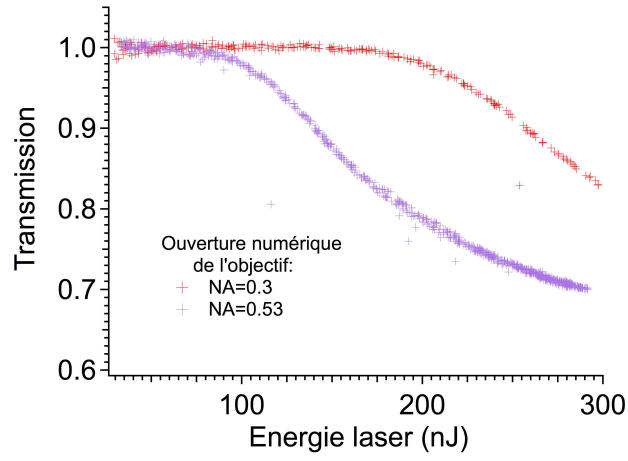
Lors de ces expériences, la profondeur de focalisation est fixée à une position Z dans le matériau. L'énergie laser est ensuite variée tout en mesurant la transmission des impulsions à l'aide du système d'acquisition décrit dans la section 2.2.2.1. L'échantillon est continuellement en mouvement selon les axes X et Y de façon à ce que chaque impulsion interagisse sur une zone intacte de l'échantillon. Le traitement des données est automatisé par un programme développé (Igor Pro) pour analyser et présenter automatiquement les données de transmission en fonction de l'énergie laser arrivant sur l'échantillon. Pour une meilleure comparaison entre les différents matériaux, la transmission est normalisée par rapport au niveau de transmission T_0 obtenu en régime de faible intensité relatif à chaque matériau⁶. Les résultats présentés ne portent ainsi que sur la réponse nonlinéaire d'interaction.

La figure 2.22 montre quelques mesures effectuées par cette approche. A partir de ces résultats, le comportement général de la réponse nonlinéaire d'absorption peut être étudié. En dessous d'une certaine énergie (ou intensité), le coefficient de transmission est égal à 1 ($T = 1$) témoignant de la transparence des matériaux aux longueurs d'onde considérées. Au delà d'une certaine énergie seuil, l'intensité au point focal est suffisante pour initier une absorption multiphotonique. Une absorption progressive du faisceau est alors observée avec l'augmentation l'énergie correspondant à une augmentation de l'intensité. Pour des énergies très élevées, les courbes de transmission saturent témoignant de l'écrantage par le plasma créé par l'impulsion. Le seuil et la dépendance en intensité de l'absorption proche du seuil sont utilisés dans ces travaux pour mieux comprendre la physique d'ionisation impliquée dans l'interaction.

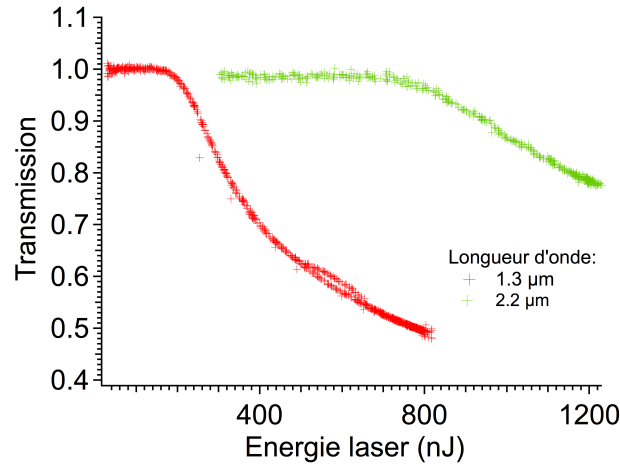
Nous prévoyons intuitivement que les résultats de ces mesures d'interaction nonlinéaire dépendent directement de l'intensité appliquée et de la nonlinéarité d'interaction.

Pour faire varier l'intensité dans les expériences, nous avons deux alternatives. La première alternative est de faire varier l'énergie laser. Il s'agit de la variable principale de

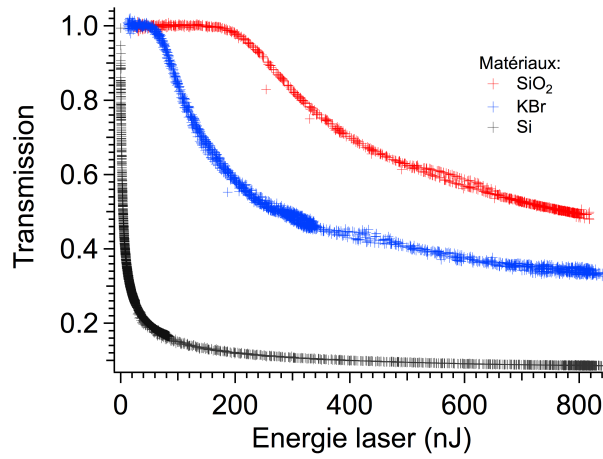
6. Sauf mention contraire, cette normalisation est appliquée à tous les résultats présentés dans ce manuscrit.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.22 – Exemples de mesures de transmission en fonction l'énergie incidente lorsque (a) la focalisation, (b) la longueur d'onde de travail et (c) la valeur de bande interdite des matériaux sont variés. La mesure (a) est réalisée pour $\lambda=1.3 \mu\text{m}$ avec $NA=0.3$ et 0.53 . La mesure (b) est réalisée pour $NA = 0.3$ avec $\lambda=1.3 \mu\text{m}$ et $2.2 \mu\text{m}$. La figure (c) montre les résultats pour $\lambda=1.3 \mu\text{m}$ et $NA = 0.3$ pour trois matériaux : SiO₂, KBr et Si. La profondeur de focalisation Z est fixée à 0.2 mm pour l'ensemble des mesures présentées.

notre étude. L'énergie laser est continûment variée dans la gamme 1-1000 nJ. C'est dans cette gamme d'énergie que l'initiation de l'absorption peut être observée pour l'ensemble des échantillons testés. La seconde alternative est de changer les conditions de focalisation. Pour cette étude, les mesures ont été systématiquement répétées avec deux objectifs de focalisation d'ouverture numérique de 0.3 et 0.53. La figure 2.22(a) montre les résultats de transmission en fonction de l'énergie réalisés à $\lambda=1.3 \mu\text{m}$ dans l'échantillon de a-SiO₂ et pour ces deux ouvertures numériques. Avec l'objectif d'ouverture numérique de 0.53, une faible profondeur de focalisation Z est fixée permettant d'éviter le phénomène d'aberration sphérique pouvant perturber les mesures d'absorption. Le seuil d'absorption est atteint avec un faisceau de plus faible énergie pour une plus grande ouverture numérique. Cette observation est confirmée pour tous les échantillons testés dans ce manuscrit. Cette observation est interprétable par le fait que l'intensité maximale dépend de la taille de la tache focale et par conséquent de l'ouverture numérique de l'objectif. Ainsi, pour une même énergie laser, l'intensité est plus élevée pour une ouverture numérique plus grande donnant lieu à une absorption plus importante.

La nonlinéarité d'interaction dépend directement de la longueur d'onde et de la valeur de bande interdite des matériaux utilisés. Nous faisons varier ces deux paramètres dans nos travaux. La figure 2.22(b) montre les résultats de transmission en fonction de l'énergie laser de l'échantillon a-SiO₂ à deux longueurs d'onde différentes ($\lambda=1.3 \mu\text{m}$ et $2.2 \mu\text{m}$). On note déjà qu'une énergie plus importante est nécessaire pour initier l'absorption à fortes longueurs d'onde. Sur le graphe 2.22(c), la longueur d'onde est fixée ($\lambda=1.3 \mu\text{m}$) et les résultats sont montrés sur trois matériaux ayant des valeurs de bande interdite Δ_{BG} très différentes : a-SiO₂ ($\Delta_{BG} = 9 \text{ eV}$), KBr ($\Delta_{BG} = 7 \text{ eV}$) et Si ($\Delta_{BG} = 1.1 \text{ eV}$). Nous observons bien que l'absorption augmente de manière très importante avec la réduction de la valeur de bande interdite. L'influence de ces deux paramètres est discutée plus en détail dans le chapitre 3 pour l'ensemble des matériaux utilisés.

Dans ce manuscrit, nous utilisons ces réponses mesurées pour discuter directement des mécanismes d'ionisation nonlinéaire intervenant lors de l'absorption d'une impulsion. Cependant, il s'agit de mesures intégrées qui dépendent inévitablement d'autres effets si de fortes intensités sont appliquées. Nous pensons notamment aux effets linéaires et nonlinéaires susceptibles d'affecter la propagation du faisceau. Il convient donc d'introduire ces effets et leurs domaines de validité de manière à les minimiser.

2.4 Effets modifiant la propagation d'impulsions intenses fortement focalisées

2.4.1 Conséquence des aberrations sphériques et correction

Les aberrations sphériques interviennent lorsqu'une impulsion fortement focalisée traverse une interface séparant deux milieux d'indice de réfraction différent. Le choc d'indice à l'interface modifie l'angle de convergence des rayons périphériques de forts angles qui ne focalisent plus au même endroit que les rayons paraxiaux. La tache focale est alors allongée et ne peut plus être décrite avec l'hypothèse d'une focalisation gaussienne (voir Section 2.2.1.3). En travaillant dans le volume de matériaux diélectriques et semiconducteurs, nous sommes largement exposés à ces effets.

La figure 2.23 illustre cette problématique liée aux aberrations sphériques sur un matériau possédant un fort indice de réfraction : le silicium ($n_0 = 3.5$ pour $\lambda=1.3 \mu\text{m}$). Nous avons réalisé une simulation numérique de la tache focale lors d'une focalisation dans ce matériau pour différentes profondeurs ($Z = 10, 200$ et $1000 \mu\text{m}$) et pour deux ouvertures numériques ($NA = 0.45$ et 0.85). La méthode de calcul s'appuie sur la résolution complète

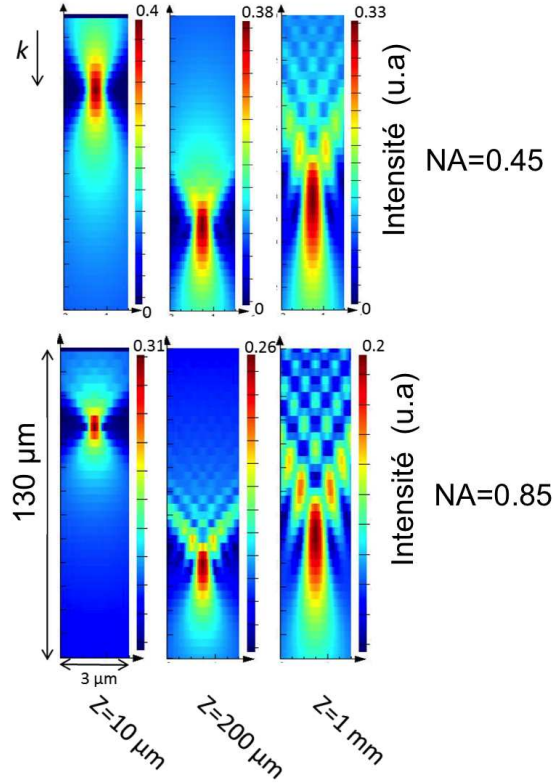


FIGURE 2.23 – Simulations F.D.T.D. de la tache focale (2D) pour différentes profondeurs de focalisation dans le silicium ($n_{Si} = 3.5$, $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$). Les répartitions d'intensité illustrent les aberrations sphériques qui sont d'autant plus importantes que la profondeur et l'ouverture numérique sont grandes.

des équations de Maxwell par un modèle F.D.T.D. (*Finite Difference Time Domain*) [83] commercial (Société Lumerical). Par ce calcul, la dégradation de la tache focale est visualisée lorsqu'un faisceau de grande ouverture numérique est focalisé à différentes profondeurs. Pour une profondeur de focalisation de $200 \mu\text{m}$ et $NA = 0.45$, les dimensions du volume focal et l'intensité restent relativement bien conservées. Les aberrations sphériques jouent donc un faible rôle pour de faibles profondeurs de focalisation. Au delà, le volume focal s'allonge et l'intensité crête est abaissée progressivement. Les effets sont encore plus marqués avec un objectif de plus forte ouverture numérique ($NA = 0.85$). Les aberrations sphériques jouent donc un rôle d'autant plus important pour des profondeurs de focalisation élevées et pour des objectifs de fortes ouvertures numériques.

- **Influence sur la réponse nonlinéaire :** La présence d'aberrations sphériques se traduit directement dans les expériences par une dégradation de l'absorption de l'impulsion dans le matériau. La figure 2.24 montre des résultats *Z-Scan* obtenus sur des substrats épais de Si et a-SiO₂ avec une ouverture numérique $NA = 0.45$. Le maximum de l'absorption est obtenu à la surface du matériau et l'absorption reste constante à l'intérieur du matériau pour des faibles profondeurs de focalisation. Cette mesure confirme les résultats *Z-Scan* obtenus sur des échantillons de silicium de faible épaisseur avec un objectif d'ouverture numérique de 0.53 (voir figure 2.19). Les simulations numériques F.D.T.D. confirment le faible rôle joué par les aberrations pour ces conditions.

Pour des profondeurs de focalisation élevées ($t > t_c$), l'absorption de l'impulsion dimi-

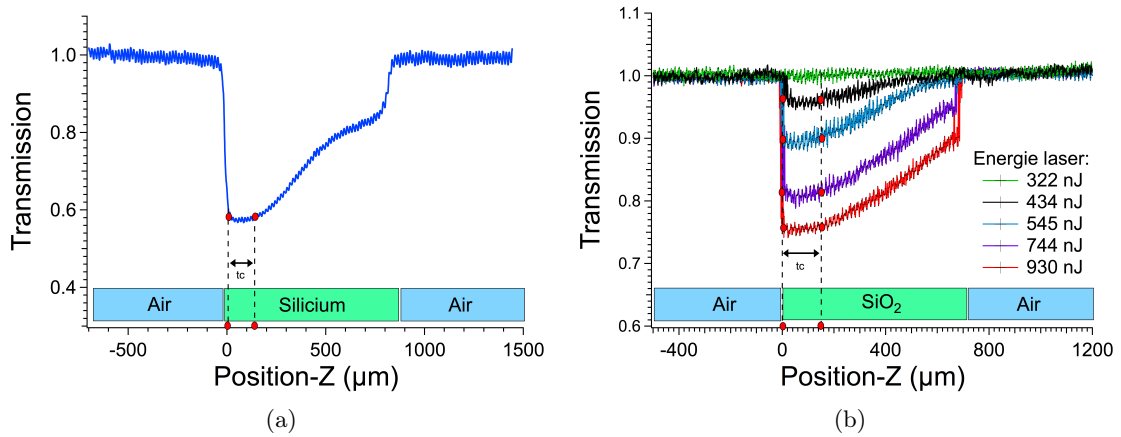


FIGURE 2.24 – Influence des aberrations sphériques sur les mesures Z-Scan (a) sur un échantillon de Silicium de 3 mm d'épaisseur et (b) sur un échantillon de a-SiO₂ de 1 mm d'épaisseur. Les mesures sont réalisées avec $\lambda=1.3 \mu\text{m}$, $\tau = 110 \text{ fs}$ et $NA = 0.45$.

nue avec une augmentation de la profondeur de focalisation. Cette réponse de l'absorption peut être directement attribuée à l'abaissement de l'intensité lié aux aberrations sphériques. Cette réponse de l'absorption en présence d'aberrations sphériques est notamment très similaire à celle déjà observée dans les diélectriques à une longueur d'onde de 800 nm par une méthode Z-Scan similaire [84].

Aux longueurs d'onde utilisées (1.2-2.2 μm), la présence d'aberrations sphériques a été observée pour les objectifs d'ouverture numérique supérieure ou égale à 0.45 et pour l'ensemble des matériaux utilisés dans nos expériences. Ceci représente donc une contrainte pour notre étude et pour les technologies 3D qui pourraient être développées dans ces régimes. Pour $NA = 0.3$, le calcul et l'expérience montre que le faisceau n'est pas soumis à ces effets jusqu'à des profondeurs de focalisation de 3 mm. La plupart des expériences dans ce manuscrit utilise donc cette ouverture numérique. Lorsque de plus grandes ouvertures numériques sont nécessaires, nous maintenons le point focal à des faibles profondeurs ou nous utilisons des objectifs spécialement conçus pour corriger les aberrations sphériques.

- Correction des aberrations sphériques dans les expériences : Il existe des objectifs de focalisation spécialement conçus pour compenser le phénomène d'aberration sphérique. Ces objectifs sont équipés d'une bague de correction pour ajuster la compensation à une profondeur de focalisation fixée. Les objectifs en transmission utilisés pour cette étude (voir Table 2.2) sont des objectifs spécifiques à l'IR et capable de corriger les aberrations pour les verres et le silicium. Par mesures Z-Scan, nous avons testé la correction sur le silicium pour $NA = 0.45$ et 0.65 et des profondeurs de focalisation corrigées de 0.6 mm et 1.2 mm. Les résultats sont présentés sur la figure 2.25 pour $NA = 0.45$. Il est observé que le maximum de l'absorption est obtenu à la profondeur de focalisation corrigée pour les aberrations sphériques. Par exemple, pour une profondeur de focalisation corrigée de 0.6 mm, le maximum de l'absorption est obtenu pour une position du point focal $Z \simeq 170 \mu\text{m}$ soit une position réelle $Z_{\text{reelle}} = n_{0(\text{Si})} Z \simeq 595 \mu\text{m}$ correspondant à la profondeur de focalisation corrigée. Cette observation témoigne des conditions optimales menant au maximum d'intensité pouvant être atteint au point focal.

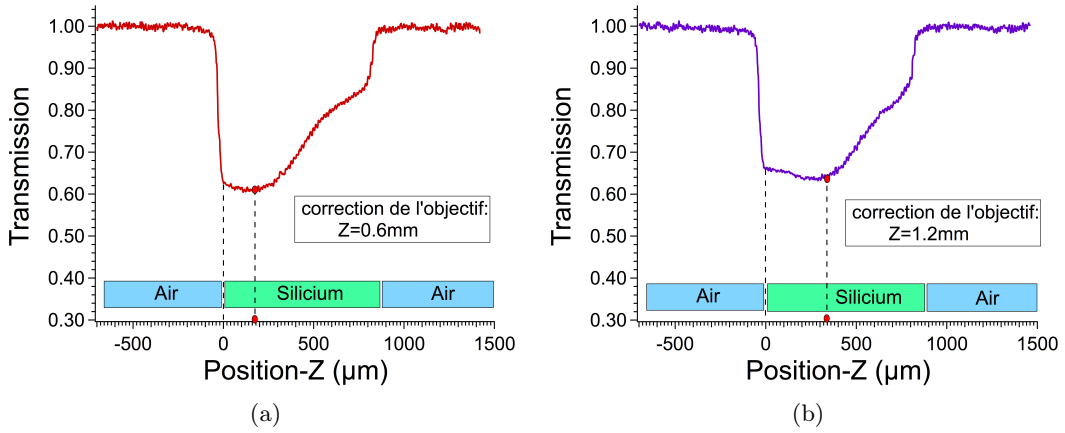


FIGURE 2.25 – Correction des aberrations dans le silicium (Si) à l’aide d’objectifs de focalisation corrigés. La bague de correction est ajustée pour une compensation des aberrations à une profondeur de focalisation fixe de (a) 0.6 mm et de (b) 1.2 mm.

2.4.2 Propagation nonlinéaire

Les matériaux utilisés possèdent un indice nonlinéaire n_2 non nul qui peut induire des effets nonlinéaires tels que l’effet Kerr et l’automodulation de phase engendrant une perturbation de la propagation d’une impulsion de forte intensité.

2.4.2.1 Effet Kerr et conséquence

Lorsqu’une impulsion laser se propage dans un matériau transparent, l’indice de réfraction du matériau résultant peut s’exprimer en fonction de l’intensité I de l’impulsion par l’expression suivante [85] :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.15)$$

où n_0 est l’indice de réfraction linéaire et n_2 est l’indice de réfraction nonlinéaire du matériau.

Pour de fortes intensités, le terme $n_2 I$ dans l’expression (2.15) n’est plus négligeable par rapport à n_0 . L’indice n_2 étant positif pour tous les matériaux utilisés lors de nos expériences (voir tableau 2.5), de fortes intensités peuvent donc mener à une augmentation de l’indice de réfraction du matériau : ce phénomène est plus communément appelé l’effet Kerr.

Dans le cas d’une faisceau gaussien, le centre du faisceau rencontre donc un indice plus élevé que les bords de l’impulsion et traverse le milieu avec une vitesse plus faible. Par conséquent, le front d’onde va devenir progressivement plus courbé lors de sa propagation dans le matériau et engendrer une distorsion radiale agissant comme une lentille convergente (lentille Kerr). Lorsque la puissance de l’impulsion devient supérieure à une valeur critique appelée puissance critique (voir expression (2.16)), un effondrement catastrophique du faisceau est prévisible : c’est le phénomène d’autofocalisation. Ce phénomène d’autofocalisation peut être la cause d’effets critiques dans le matériau tels que le piégeage de l’impulsion dans le matériau (filamentation) ou l’endommagement catastrophique du matériau.

Pour un faisceau gaussien, la puissance critique est donnée par la relation [85] :

$$P_{cr} = \frac{\pi(0.61)^2 \lambda^2}{8n_0 n_2} \quad (2.16)$$

Matériaux	Indice de réfraction nonlinéaire n_2 (en cm^2/W)	Puissance critique à $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ (en Watt)	Puissance critique à $\lambda = 2.2\mu\text{m}$ (en Watt)
Silicium (Si)	1.2×10^{-14} [81]	59×10^3	171×10^3
Sélénure de Zinc (ZnSe)	6×10^{-15} [86]	167×10^3	483×10^3
Sulfure de Zinc (ZnS)	3.1×10^{-15} [86]	351×10^3	10^6
Bromure de Potassium (KBr)	8×10^{-16} [87]	2×10^6	5.8×10^6
Suprasil (a-SiO ₂)	2.5×10^{-16} [87]	6×10^6	20×10^6
Fluorure de Magnésium (MgF ₂)	1×10^{-16} [88]	18×10^6	51×10^6
Fluorure de Calcium (CaF ₂)	1.3×10^{-16} [87]	13×10^6	38×10^6

TABLE 2.5 – Indice de réfraction nonlinéaire n_2 et puissance critique de chaque matériau utilisé pour une longueur d’onde de $1.3 \mu\text{m}$ et $2.2 \mu\text{m}$

Le tableau 2.5 donne les valeurs d’indice nonlinéaire et de puissance critique pour l’ensemble des matériaux et pour les deux longueurs d’onde principales de cette étude. Les données trouvées dans la littérature ne révèle pas de variation significative de l’indice nonlinéaire n_2 en fonction de la longueur d’onde dans le domaine considéré. Sur la figure 2.26(a) nous comparons les puissances nécessaires pour observer 4 % d’absorption d’un faisceau avec $\lambda=1.3 \mu\text{m}$, $\tau = 110 \text{ fs}$ et $NA = 0.3$ (Puissance proche du seuil d’absorption). On remarque que l’utilisation d’objectifs de fortes ouvertures numériques nous permet d’obtenir des impulsions d’intensités crête suffisantes à l’absorption nonlinéaire du faisceau en maintenant les puissances en dessous de la puissance critique. De plus, le passage d’une longueur d’onde de $1.3 \mu\text{m}$ à $2.2 \mu\text{m}$ nous permet également d’augmenter d’un facteur d’environ 3 la puissance critique de chaque matériau ($P_{cr} \propto \lambda^2$) limitant ainsi d’autant plus l’importance de ces effets dans nos expériences.

2.4.2.2 Automodulation de phase

L’automodulation de phase est une manifestation de l’effet Kerr dans le domaine temporel. Lorsqu’une impulsion suffisamment intense se propage dans un matériau nonlinéaire, une modulation temporelle de l’indice de réfraction du matériau est induite. Cette variation temporelle de l’indice de réfraction induit un décalage de phase instantanée ϕ de l’impulsion lors de sa propagation. Ce décalage de phase génère de nouvelles fréquences et le spectre de l’impulsion s’auto-élargit : c’est l’automodulation de phase. La fréquence instantanée de l’impulsion est alors donnée par l’équation suivante [89] :

$$\omega(t) = -\frac{d\phi}{dt} \approx \omega_0 - \frac{n_2\omega_0 z}{C} \times \frac{dI(r,t)}{dt} \quad (2.17)$$

Lors de la propagation de l’impulsion dans un milieu d’indice n_2 positif où l’effet Kerr joue un rôle important, le front avant de l’impulsion génère donc des fréquences plus basses tandis que le front arrière de l’impulsion génère des fréquences plus hautes.

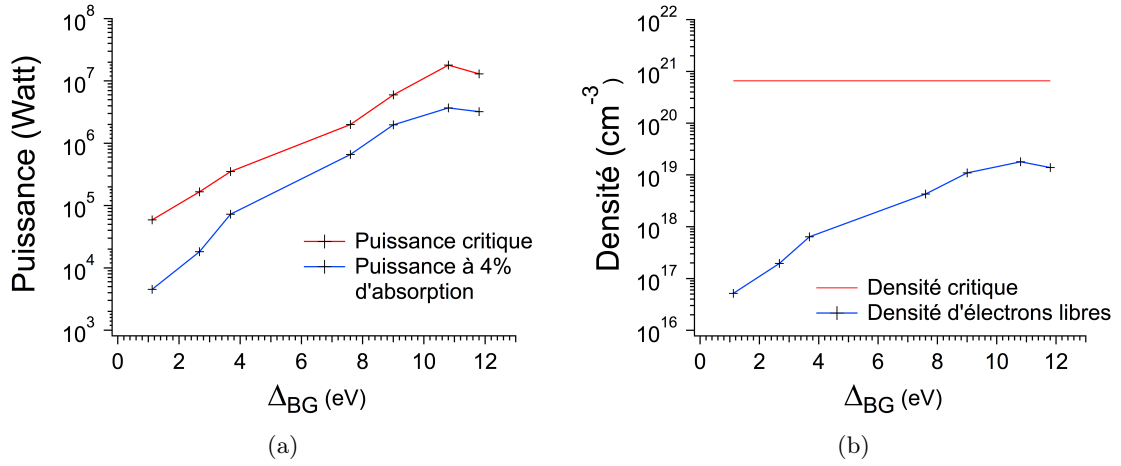


FIGURE 2.26 – (a) Puissance des faisceaux et (b) estimation de la densité de porteurs libres correspondant à 4% d'absorption pour $\lambda=1.3 \mu\text{m}$, $NA = 0.3$. Les valeurs sont données en fonction de la valeur de bande interdite des matériaux testés et comparées à la puissance critique (P_{cr}) et à la densité critique (N_{cr} avec $m^* = m_e$) pour les mêmes conditions.

Comme l'illustre la figure 2.27 montrant un spectre transmis après interaction avec le silicium en régime de très forte intensité, aucune modification significative n'a pu être observée dans les conditions expérimentales de cette étude (NA , λ , τ , E et matériaux). Avec de fortes focalisations, il est probable que l'interaction se fait sur un volume très faible pour accumuler un effet significatif. De plus, l'absorption tend à abaisser l'intensité limitant ainsi l'observation de cet effet. Par cette observation, nous concluons que cet effet peut être négligé dans nos travaux.

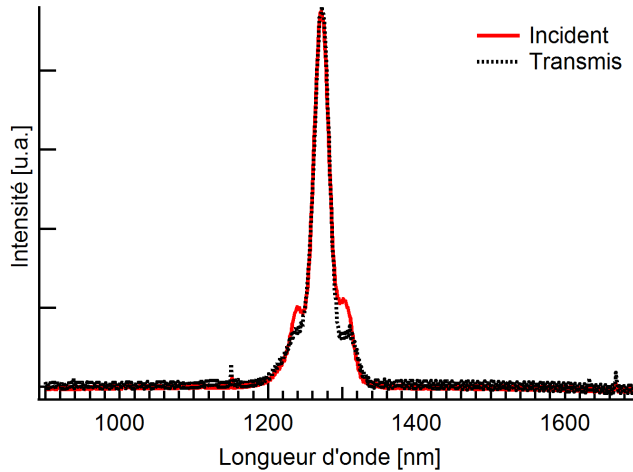


FIGURE 2.27 – Mesure du spectre des impulsions ($\lambda = 1300 \text{ nm}$) avant et après interaction. Les impulsions ont une énergie largement au dessus du seuil d'absorption nonlinéaire du silicium ($1.7 \mu\text{J}$) et sont focalisées ($NA=0.53$) à l'intérieur de l'échantillon. La figure compare le spectre des impulsions incidentes avec celui des impulsions transmises.

2.4.3 Interaction avec le plasma

L'ionisation nonlinéaire du matériau génère une densité d'électrons libres élevée pouvant être considérée comme un plasma d'électrons oscillant à une fréquence ω_{plasma} :

$$\omega_{plasma} = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (2.18)$$

où N_e est la densité du plasma d'électrons générés, e est la charge d'un électron, m_e est la masse d'un électron et ε_0 est la permittivité du vide. Les propriétés optiques sont donc localement modifiées.

Dans le cas d'un faisceau gaussien, la densité électronique générée est plus importante dans la partie centrale du faisceau que sur les bords ce qui crée un gradient d'indice négatif Δn dans la direction transverse avec [90] :

$$\Delta n = -\frac{N_e(r, t)}{2n_0 N_{cr}} \quad (2.19)$$

où N_{cr} est la densité critique pour laquelle le plasma devient opaque (voir expression (2.20)) Le plasma agit alors comme une lentille divergente qui tend à défocaliser le faisceau laser.

Lors de nos expériences de focalisation, l'utilisation d'une sphère intégrante assure que la totalité du signal transmis est collectée même si un effet de défocalisation par plasma intervient lors de l'ionisation du matériau.

Avec des impulsions d'environ 100 fs, il est important de noter que la relaxation des électrons libres n'a pas le temps de s'effectuer et la densité du plasma d'électrons croît rapidement à l'échelle de la durée d'impulsion. Lorsque la densité d'électrons atteint une densité critique N_{cr} , le plasma d'électrons libres devient opaque pour l'impulsion qui se réfléchit alors entièrement. Cette densité critique est atteinte lorsque la fréquence plasma atteint la fréquence de l'impulsion ($\omega_{plasma} = \omega$), et est alors définie par l'expression :

$$N_{cr} = \frac{\omega^2 m_e \varepsilon_0}{e^2} \quad (2.20)$$

Dans le cadre de nos expériences, la densité critique est atteinte à une valeur de $6.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ et à une valeur de $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour une longueur d'onde de $2.2 \mu\text{m}$. Dans le calcul de N_{cr} , nous prenons en première approximation pour valeur de la masse effective, la masse de l'électron quelque soit le matériau ($m^* = m_e$).

Il est important de déterminer les conditions menant à $N_e \ll N_{cr}$ de façon à limiter au minimum les effets liés au plasma et faciliter l'interprétation des mesures. La figure 2.26(b) compare une estimation des densités de porteurs libres N_e générées obtenues pour 4% d'absorption (conditions proche du seuil) avec la densité critique pour les mêmes conditions expérimentales que celles de la figure 2.26(a). L'estimation de $N_e = E_{abs}/(NE_\gamma Z_R \pi w_0^2)$ (où w_0 et Z_R sont respectivement le *waist* et la distance de Rayleigh de l'impulsion obtenus lors de la focalisation dans le matériau) est simplement basée sur un bilan d'énergie avec l'hypothèse que l'excitation de chaque électron consomme N photons (où N est l'ordre multiphotonique représentant la partie entière supérieure du rapport Δ_{BG}/E_γ avec Δ_{BG} la valeur de la bande interdite du matériau et E_γ l'énergie des photons à la longueur d'onde λ). Ces estimations montrent que les régimes de faible absorption mènent à une excitation suffisamment faible pour raisonnablement négliger les effets du plasma sur la propagation du faisceau.

2.5 Résumé et conclusion

En conclusion, nous avons présenté un dispositif expérimental capable de mesurer les pertes par absorption nonlinéaire à l'intérieur de matériaux transparents. L'objectif est de mettre en relation ces pertes avec la physique d'ionisation des matériaux dans le volume focal. Le dispositif a été entièrement développé et optimisé pour des impulsions femtosecondes dans le domaine de longueur d'onde 1.2-2.2 μm . Ceci nous permet d'étendre le domaine d'application des régimes multiphotoniques aux semiconducteurs. En étudiant des interactions dans les diélectriques et semiconducteurs, nous abordons à la fois des régimes multiphotoniques d'ordres peu élevés ($N=2$ pour Si à 1.3 μm) et très élevés ($N>15$ pour $\Delta_{BG}>9$ eV et $\lambda=2.2$ μm).

Pour l'étude d'interaction nonlinéaire, la valeur de bande interdite du matériau, la longueur d'onde et l'intensité sont les paramètres expérimentaux les plus importants. Il s'agit des paramètres qui sont principalement utilisés dans cette étude. Nous avons introduit les précautions expérimentales nécessaires pour mesurer et contrôler chacun de ces paramètres.

A partir d'une certaine intensité au delà du seuil d'ionisation, le résultat des interactions repose inévitablement sur un couplage complexe entre des processus linéaires (interaction avec le plasma) et nonlinéaires (effet Kerr, automodulation de phase). La propagation est modifiée et l'analyse des résultats expérimentaux devient impossible sans le développement d'outils de modélisation complexes. Ceci dépasse les objectifs de notre étude visant à fournir une vision globale de l'initiation de l'ionisation nonlinéaire dans les matériaux à bande interdite. Cependant, il était important d'introduire ces effets de manière à mieux délimiter la précision et le domaine de validité de nos interprétations.

En résumé, nous avons présenté les conditions expérimentales permettant d'étudier l'absorption nonlinéaire par impulsion intense dans le proche IR en limitant les aberrations sphériques et chromatiques du faisceau focalisé, en limitant la puissance en dessous de la puissance critique ($P < P_{cr}$), en limitant la densité d'excitation largement en dessous de la densité critique ($N \ll N_{cr}$). De plus, dans nos domaines de longueurs d'onde, les matériaux présentent une dispersion de vitesse de groupe quasi-nulle limitant ainsi la dispersion des impulsions dans le volume des matériaux. Toutes ces conditions nécessitent de maîtriser la qualité des faisceaux utilisés et de limiter l'analyse aux conditions menant à des faibles absorptions ($A < 10\%$). Pour l'étude de l'endommagement des matériaux (Chapitre 5), nous dépasserons largement ces conditions et il est clair que l'ensemble des effets discutés dans ce chapitre sont susceptibles de jouer un rôle important.

Chapitre 3

Identification des mécanismes de photoionisation dans le domaine des grandes longueurs d'onde

Sommaire

3.1	Dépendance en longueur d'onde des mécanismes de photoionisation	58
3.1.1	Séparation des mécanismes par le paramètre d'adiabaticité	58
3.1.2	L'importance du régime d'ionisation par effet tunnel	60
3.2	Mesures de transmission pour des matériaux à bande interdite de 1.1 à 11.8 eV	61
3.2.1	Détails et résultats expérimentaux	61
3.2.2	Confrontation des régimes de « très faible » absorption à une description multiphotonique	63
3.2.3	Procédure d'extraction des seuils d'absorption	65
3.3	Mesures de la dépendance en longueur d'onde des seuils d'absorption dans la gamme 1.2-2.2 μm	67
3.3.1	Dépendance en longueur d'onde de Si et a-SiO ₂	67
3.3.2	Confrontation du critère de Keldsyh à l'expérience	68
3.4	Conclusions et perspectives	70

Le claquage optique par impulsion femtoseconde fortement focalisée permet de promouvoir de nombreuses applications telles que le micro-usinage de surface et la microfabrication 3D dans les matériaux diélectriques [1, 11, 91]. Dans le claquage optique (voir section 1.3.2.2), la photoionisation précède le plus souvent le développement de l'avalanche électronique (voir section 1.2). Cependant, la physique de photoionisation reste aujourd'hui uniquement partiellement comprise et maîtrisée dans les expériences. Dans ce chapitre, nous montrons que l'accordabilité en longueur d'onde offre une opportunité unique pour étudier ces aspects. Nous démontrons également qu'elle permet de favoriser le régime -très attractif- d'ionisation par effet tunnel en ajustant la longueur d'onde de travail vers l'infrarouge.

3.1 Dépendance en longueur d'onde des mécanismes de photoionisation

3.1.1 Séparation des mécanismes par le paramètre d'adiabaticité

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il existe deux régimes de photoionisation (PI) nonlinéaire qui sont prévus en fonction des paramètres lasers. Le premier est l'ionisation multiphonique (MPI) et le second l'ionisation par effet tunnel (TI). Dans ce chapitre nous nous focalisons sur une différence majeure qui existe entre ces deux processus : la dépendance en longueur d'onde. Ceci est illustré sur la figure 3.1 avec le résultat d'un calcul numérique du taux d'ionisation de la silice ($\alpha\text{-SiO}_2$) en fonction de l'intensité et de la longueur d'onde en utilisant rigoureusement la formulation de Keldysh [20] (voir section 1.2.1.1).

L'avantage de la théorie de Keldysh est qu'elle propose une formulation commune pour les deux processus de photoionisation. Pour rappel, selon cette théorie, la transition entre les régimes MPI et TI se positionne à l'aide du paramètre d'adiabaticité défini par :

$$\gamma = \omega \frac{\sqrt{m\Delta_{BG}}}{eE} \quad (3.1)$$

avec $\omega=2\pi c/\lambda$, m , E et Δ_{BG} , qui sont respectivement, la fréquence laser, la masse réduite de la paire électron-trou, l'amplitude du champ électrique laser et la valeur de bande interdite du matériau considéré. Il n'existe aucune preuve expérimentale directe de la validité de ce paramètre. Elle est même contestée dans certains travaux théoriques [92, 93] mais ce paramètre reste encore aujourd'hui largement utilisé dans de nombreuses études pour caractériser la physique de la photoionisation [32, 33, 48, 94]. Nous verrons dans ce chapitre que la mesure de la dépendance en longueur d'onde des interactions permet d'évaluer sa pertinence.

Pour toutes les longueurs d'onde considérées dans le calcul de la figure 3.1, l'énergie de photon est inférieure à la valeur de bande interdite et l'énergie de nombreux photons doit donc être délivrée simultanément pour promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ceci implique une forte dépendance par rapport à l'intensité et à la longueur d'onde pour $\gamma \gg 1$, c'est-à-dire pour le régime où une description multiphotonique est valide.

Pour rappel, dans le domaine où $\gamma \ll 1$, la théorie coïncide au taux donné par $W(I) \propto \exp[-2\Delta_{BG}^{3/2}\sqrt{m}/(3e\hbar E)]$ correspondant à une expression similaire de la formulation de Zener pour les atomes et les molécules [30]. Dans ce cas, le taux d'ionisation ne dépend plus directement de l'intensité mais de l'amplitude du champ électrique E car l'ionisation repose sur la distorsion du potentiel de liaison aux maximums du champ électrique à chaque demi-cycle optique de l'impulsion (voir section 1.2.1.3). Une conséquence

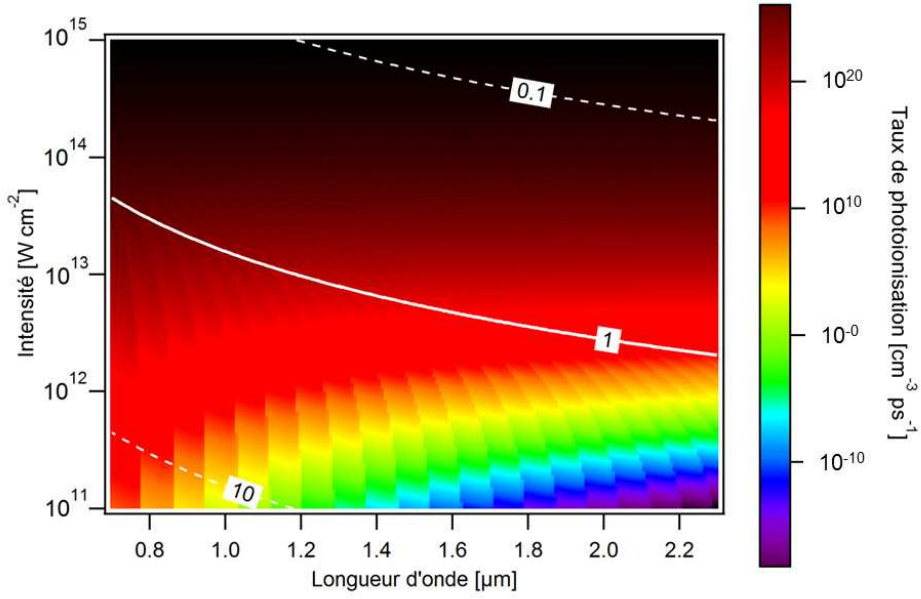


FIGURE 3.1 – Taux de photoionisation calculés (échelle logarithmique) dans le régime intermédiaire en fonction de la longueur d’onde et de l’intensité. Le calcul est mené pour une valeur de bande interdite de 9 eV (cas du a-SiO₂) en utilisant la formulation de Keldysh [20]. Les conditions correspondant à un paramètre d’adiabaticité égal à 0.1, 1 et 10 sont représentées par des lignes blanches. La forte dépendance en longueur d’onde associée au régime multiphotonique disparaît progressivement pour $\gamma < 1$ (champ fort et/ou grandes longueurs d’onde).

majeure est que la dépendance en longueur d’onde du taux d’ionisation disparaît avec le passage vers le régime TI ($\gamma < 1$). La dépendance en longueur d’onde représente donc un paramètre expérimental permettant de distinguer les deux mécanismes de photoionisation.

Comme le montre la figure 3.1, on trouve $\gamma = 1$ pour une intensité $I \cong 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ à la longueur d’onde de $1.3 \mu\text{m}$ dans le cas du a-SiO₂. Nous verrons que cette valeur d’intensité est très proche du seuil d’absorption qui correspond à nos mesures expérimentales les plus immédiates. A cette intensité, la figure 3.2(a) montre que le taux d’ionisation varie de plusieurs ordres de grandeurs dans le visible mais la dépendance est beaucoup moins prononcée pour les longueurs d’onde supérieures à $1 \mu\text{m}$. On remarque également que si la mesure expérimentale est associée à une intensité 10 fois inférieure ($I \cong 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$), la dépendance en longueur d’onde devient très forte associée à une signature du régime MPI alors que pour une intensité de $I \cong 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, la dépendance est quasi inexistante associée à une signature du régime TI.

De manière analogue à la longueur d’onde, la nonlinéarité de l’interaction peut également être variée en changeant de matériaux et de valeur de bande interdite dans les expériences. Cependant l’interprétation devient plus complexe car il est clair qu’il n’y a pas que la valeur de bande interdite qui change avec les matériaux mais également certains aspects liés à la structure de bande et les propriétés physiques des matériaux. Néanmoins, l’expression (3.1) montre que le paramètre γ varie plus efficacement avec la longueur d’onde qu’avec la valeur de la bande interdite ($\gamma \propto \frac{\sqrt{\Delta_{BG}}}{\lambda}$). Par conséquent, nous conservons la longueur d’onde comme principal paramètre de notre étude. Pour chaque situation, nous

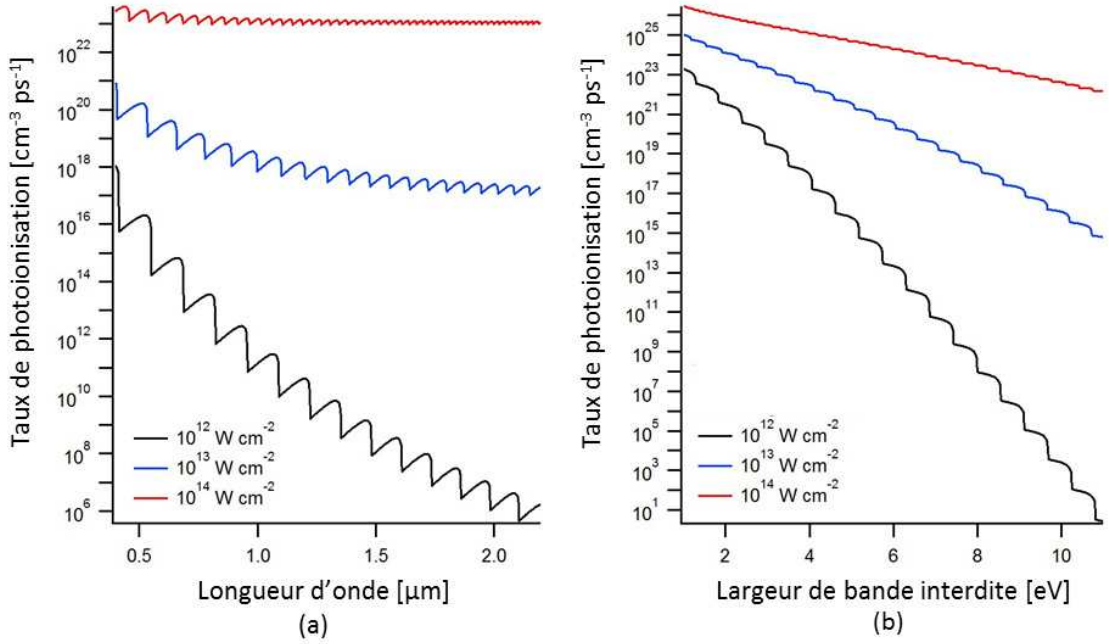


FIGURE 3.2 – Taux de photoionisation (Keldysh) (a) en fonction de la longueur d’onde et (b) de la valeur de bande interdite. Les paramètres utilisés sont les mêmes que pour la figure 1 ($m = 0.9m_e$, $\Delta_{BG} = 9$ eV pour (a) et la longueur d’onde est fixée à $1.3 \mu\text{m}$ pour (b)). Les taux sont calculés pour 3 intensités de travail. A une intensité $I = 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, le taux de photoionisation varie peu en fonction de la longueur d’onde mais la dépendance en fonction de la bande interdite persiste.

nous contentons de mesurer la dépendance en longueur d’onde des seuils d’absorption non-linéaire. Les résultats peuvent alors être comparés à la description de Keldysh pour évaluer sa validité et déterminer les domaines correspondants aux régimes MPI et TI. Nous avons néanmoins mener les expériences sur de nombreux matériaux pour pouvoir tester le modèle de Keldysh sur des situations très différentes.

3.1.2 L’importance du régime d’ionisation par effet tunnel

La démonstration de l’accès au régime d’ionisation par effet tunnel dans les solides ($\gamma \ll 1$) est important à la fois pour des considérations fondamentales et appliquées.

Sur les aspects fondamentaux, la dynamique du régime TI doit permettre de développer une métrologie attoseconde à l’intérieur des solides avec des stratégies analogues à celles établies pour les gaz atomiques et moléculaires ou les surfaces [95]. Une importante différence qu’il reste néanmoins à considérer est que la détection directe des électrons et des ions est impossible à l’intérieur des solides. Ceci rend d’autant plus important la révélation d’observables expérimentales de la dynamique tunnel adaptées aux solides [31, 32].

Le régime TI est également d’un intérêt majeur pour les applications de microfabrication laser car il est généralement associé à une augmentation du déterminisme du claquage des matériaux. L’interaction devient alors extrêmement reproductible. Les seuils de modification et d’ablation sont extrêmement bien définis et il devient possible de travailler uniquement avec la partie la plus intense du faisceau. Des dimensions d’interaction inférieures à la limite de diffraction deviennent alors atteignables. Tout cela conduit à une amélioration notable de la précision des procédés d’usinage laser. Une précision nanomé-

trique (> 10 nm) a notamment été démontrée pour l’usinage de surface des matériaux diélectriques [11, 96, 97].

En regardant l’expression du paramètre d’adiabaticité (Eq. 3.1), on constate qu’une première conséquence de l’augmentation de la longueur d’onde telle qu’elle est réalisée dans notre étude s’accompagne d’une baisse du paramètre γ favorisant ainsi le régime TI. En réalité, il existe deux façons de réduire le paramètre d’adiabaticité dans les expériences :

- La première option consiste à augmenter l’intensité de travail. Pour un effet donné (ex : ablation), cela ne peut pas passer par une simple augmentation de l’énergie laser. Ainsi, il y a une tendance générale au raccourcissement des impulsions de manière à augmenter l’intensité de travail pour une quantité d’énergie déposée donnée [48, 96, 97]. Dans ce sens, l’utilisation d’impulsions avec uniquement quelques cycles optiques se développe progressivement dans les laboratoires pour les applications de nano/microfabrication [97, 98].

- La deuxième solution repose sur une modification de la longueur d’onde vers le proche infrarouge (NIR) et l’infrarouge moyen (MIR). Les longueurs d’onde de notre étude (1.2-2.2 μm) nous amène alors naturellement à évaluer la pertinence et l’efficacité de cette solution. En identifiant la signature du régime TI, l’objectif est de comparer aux études existantes à 800 nm de manière à évaluer si l’infrarouge offre une voie alternative et/ou complémentaire aux impulsions ultra-courtes pour atteindre les performances des régimes déterministes. Les résultats doivent permettre d’illustrer les possibilités de l’IR par rapport à certains défis dans le micro-usinage laser 3D dans les diélectriques et de discuter les possibles extensions de ces technologies vers les semiconducteurs.

3.2 Mesures de transmission pour des matériaux à bande interdite de 1.1 à 11.8 eV

3.2.1 Détails et résultats expérimentaux

Pour l’interprétation de processus fortement nonlinéaires, nous devons être en mesure d’estimer avec précision l’intensité du laser dans le volume d’interaction pour toutes les longueurs d’onde de notre étude. Les faisceaux à différentes longueurs d’onde sont générés à l’aide de l’amplificateur paramétrique optique (OPA) décrit dans la section 2.1.2.

Pour ces expériences, nous avons sélectionné 6 longueurs d’onde pour cette étude : 1.2 μm , 1.3 μm , 1.4 μm , 1.58 μm (Signal), 2 μm et 2.2 μm (Idler). Pour chaque longueur d’onde, le faisceau traverse également un filtre passe-haut interférentiel pour éliminer tous les faisceaux résiduels de la pompe ou dans le domaine du visible. La durée de l’impulsion sur cible est de 110 fs (FWHM) mesurée avec l’autocorrélateur NIR (voir section 2.1.3.1). Les mesures spectrales des impulsions donnent une largeur d’impulsion caractéristique d’environ 30 nm (FWHM à 1.3 μm voir figure 2.6), soit un peu plus large que pour des impulsions à la limite de la transformée de Fourier ($\cong 22$ nm).

Les impulsions lasers sont focalisées dans les matériaux à une profondeur d’environ 0.2 mm sous la surface à l’aide de l’objectif de microscope NIR d’ouverture numérique (NA) de 0.3 (Olympus, voir tableau 2.2). La plupart des résultats montrés dans ce chapitre sont également reproduits en utilisant l’objectif en réflexion d’ouverture numérique 0.53 (Newport, voir tableau 2.2) pour confirmer que les mesures ne sont pas affectées par des effets chromatiques ou de dispersion des impulsions dans l’objectif. Pour cette profondeur de focalisation (0.2 mm), les effets associés aux aberrations sphériques sont également négligeables (voir section 2.4.1) [99]. Ces fortes focalisations nous permettent d’atteindre des intensités élevées ($I > 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$), suffisantes pour initier l’absorption nonlinéaire dans tous les matériaux avant que la propagation ne soit influencée par l’autofocalisation

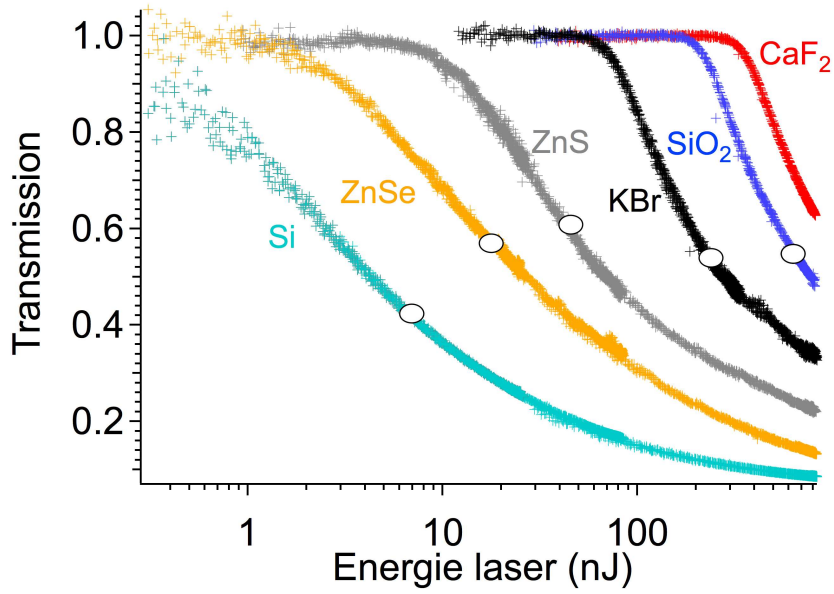


FIGURE 3.3 – Transmission mesurée pour des impulsions femtosecondes (110 fs) à la longueur d'onde $1.3 \mu\text{m}$ fortement focalisées ($\text{NA}=0.3$) à l'intérieur de diélectriques et semi-conducteurs avec des valeurs de bande interdite variant de 1.1 à 11.8 eV (voir tableau 1.1). La profondeur de focalisation est fixée à 0.2 mm. A titre d'indication, l'énergie associée à la puissance critique de chaque matériau (voir tableau 2.5) est indiquée par un cercle (pour le CaF_2 , cette énergie est de $1.3 \mu\text{J}$ (non montré)).

ou l'automodulation de phase (voir sections 2.4.2.1 et 2.4.2.2). Ces conditions garantissent également des interactions confinées dans le volume focal tout en évitant les effets de surface.

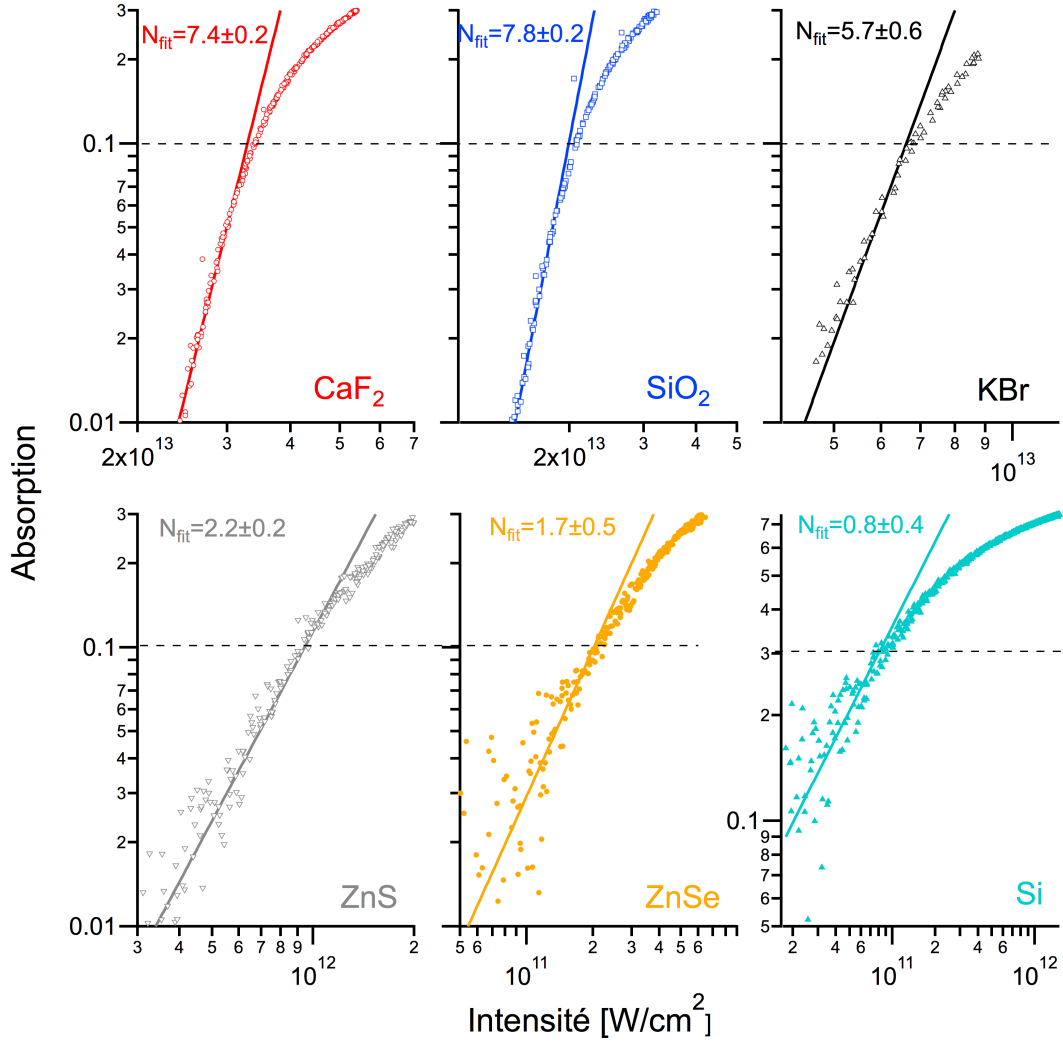
La transmission des impulsions T est mesurée à l'aide de sphères intégrantes avec la procédure décrite dans la section 2.2.2.2. Les matériaux étudiés sont répertoriés dans le tableau 1.1 avec leurs valeurs de bande interdite. La figure 3.3 montre les données de transmission à $1.3 \mu\text{m}$ en fonction de l'énergie de l'impulsion incidente pour la plupart des matériaux étudiés. Les courbes sont normalisées par rapport au niveau de transmission de faible intensité T_0 afin de s'affranchir des pertes en réflexion aux interfaces air-matériau (voir section 2.2.2.3.1). Aux faibles énergies lasers, toutes les courbes (T/T_0) présentent 100% de transmission témoignant de la transparence des matériaux à la longueur d'onde considérée. Seule la mesure sur silicium ne montre pas de valeurs de transmission à 100% car la valeur de bande interdite est si faible que le seuil d'absorption nonlinéaire se situe en-dessous de la limite de sensibilité de cette expérience ($\cong 1 \text{ nJ}$). Pour les autres matériaux, on note que lorsque l'énergie de l'impulsion atteint un niveau au-dessus duquel l'absorption nonlinéaire est initiée, une diminution rapide de la transmission est observée. Le seuil d'absorption nonlinéaire pour notre expérience est donc directement relié à l'inflexion de ces courbes. Nous verrons par la suite les procédures utilisées pour extraire une valeur de seuil à partir des mesures telles que celles de la figure 3.3. A partir de cette figure, on peut déjà noter que, comme prévu, le seuil en énergie pour l'absorption nonlinéaire diminue fortement avec la baisse de la largeur de bande interdite associée à une diminution de l'ordre multiphotonique des interactions.

3.2.2 Confrontation des régimes de « très faible » absorption à une description multiphotonique

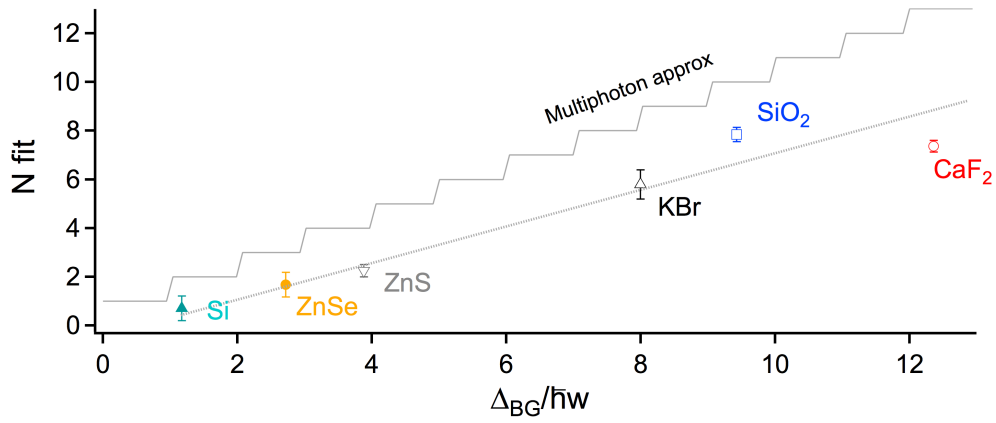
Comme introduit dans le chapitre 1, il est clair que l'absorption multiphotonique n'est pas le seul processus qui atténue l'énergie du faisceau. En effet, ce processus induit également des paires électron-trou, conduisant à l'absorption par les porteurs libres, et des effets d'interaction avec le plasma pour les fortes densités d'excitation. La saturation des courbes de transmission à des énergies d'impulsion élevées (voir figure 3.3) est attribuée à la défocalisation et l'écrantage par le plasma de forte densité [100, 101]. Ces effets complexifient l'interprétation des résultats et dépassent les objectifs fixés pour cette étude. Pour ces raisons, nous choisissons donc de concentrer nos analyses uniquement sur le début des pertes en transmission correspondant à de faibles densités d'excitation (absorption $A < 10\%$) afin de négliger ces effets et d'étudier directement la réponse de photoionisation des interactions.

La figure 3.4 montre les mesures d'absorption en fonction de l'intensité du laser en se concentrant sur ces mesures proches du seuil. Il est important de noter les échelles logarithmiques pour la présentation de ces résultats. L'intensité laser est directement déduite à partir de l'énergie laser (E_{las}) arrivant sur l'échantillon et correspond à l'intensité crête d'une impulsion supposée gaussienne dans le temps et dans l'espace donnée par l'expression [102] : $I_{las} = (4\sqrt{\ln(2)}E_{las})/(\pi^{3/2}w_0^2\tau)$ (où τ est la largeur à mi-hauteur de la durée d'impulsion (FWHM) et w_0 est le *waist* de l'impulsion). Bien entendu, pour obtenir la réponse en intensité à partir de la réponse en énergie, nous devons prendre en compte les différents diamètres de tache focale en faisant varier la longueur d'onde du laser ($w_0 \propto \lambda$). Avant les expériences, le faisceau a été analysé à la longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ en utilisant la réponse résiduelle d'un analyseur CCD silicium (Gentec, CCD23-1310). Nous avons confirmé que la qualité du faisceau de l'OPA correspond à un M^2 inférieur à 1.1 (voir section 2.1.3.3). Le bon profil de faisceau gaussien nous permet d'estimer la taille du point focal dans les expériences directement avec la relation $2w_0 = 1.22\lambda/NA$ (c'est-à-dire $5.3 \mu\text{m}$ pour $\lambda=1.3 \mu\text{m}$ et $8.9 \mu\text{m}$ pour $\lambda=2.2 \mu\text{m}$). Pour le calcul de l'intensité, nous avons également tenu compte des pertes dues à la réflexion lors de la traversée de la première interface air-matériau. Celles-ci peuvent être élevée particulièrement dans le cas du silicium où $R=0.3$. L'intensité calculée correspond donc à l'intensité atteinte au point focal dans chaque matériau ($I = (1 - R)I_{las}$).

Pour des fortes focalisations et les intensités associées, nous nous attendons à voir apparaître l'absorption nonlinéaire dans le régime intermédiaire de photoionisation ($0.1 < \gamma < 10$) dans lequel l'ionisation tunnel et multiphotonique contribuent (voir figure 3.1). Pour confirmer ce point, nous comparons la dépendance en intensité de l'absorption nonlinéaire à une loi de puissance (multiphotonique) théorique $\propto I^N$ pour chacun des matériaux. Sur la figure 3.4(a), nous notons que nous pouvons décrire l'augmentation des pertes nonlinéaires pour de faibles intensités ($A < 0.1$) en utilisant une loi de puissance $\propto I^{N_{fit}}$ pour tous les matériaux étudiés où N_{fit} est le paramètre d'ajustement de la pente. Pour le silicium, en raison des limites de sensibilité de nos mesures, l'extraction d'une valeur de pente N_{fit} nécessite de prendre en compte des mesures d'absorption plus élevées ($A < 0.3$, ligne pointillée horizontale). Dans toutes ces situations, si les pertes ne résultent que de l'absorption multiphotonique, la pente (paramètre N_{fit}) doit correspondre à la valeur théorique N_{theo} associée à l'ordre multiphotonique de l'interaction pour le matériau et la longueur d'onde considérés (voir tableau 1.1). En outre, on pourrait s'attendre à une augmentation de la pente apparente ($N_{fit} > N_{theo}$) si l'avalanche électronique contribuait avec une croissance exponentielle de la densité de porteurs libres générés [26]. Cependant, la figure 3.4(b) montre que nous trouvons N_{fit} systématiquement inférieur à N_{theo} pour l'ensemble des matériaux. Cette dépendance plus faible par rapport l'intensité du laser est compatible avec



(a)



(b)

FIGURE 3.4 – (a) Mesure de l'absorption nonlinéaire à $1.3 \mu\text{m}$ pour des impulsions de 110 fs focalisées à une profondeur de 0.2 mm dans le matériau avec un objectif d'ouverture numérique 0.3. La droite en trait plein continu montre la comparaison à une loi de puissance $I^{N_{fit}}$ où N_{fit} est le paramètre d'ajustement. (b) Comparaison entre N_{fit} obtenus avec les résultats et les valeurs théoriques pour une approximation multiphotonique (ligne continue). Pour tous les cas testés, on remarque que $N_{fit} < N_{theo}$.

une contribution significative de l'ionisation par effet tunnel confirmant ainsi le régime intermédiaire pour nos situations.

3.2.3 Procédure d'extraction des seuils d'absorption

Comme nous l'avons mentionné, la mesure de la dépendance à la longueur d'onde des seuils d'ionisation représente une approche permettant d'évaluer l'importance relative des deux régimes MPI et TI lors de l'initiation de l'absorption nonlinéaire. A partir des mesures de transmission en fonction de l'énergie des impulsions, l'inflexion des courbes étant plus ou moins prononcé selon le matériau (voir figure 3.3), l'extraction d'une valeur de seuil d'absorption va dépendre du critère utilisé pour définir le seuil.

Nous avons utilisé différentes méthodes pour extraire des seuils d'absorption nonlinéaire. La figure 3.5 illustre ces méthodes sur la mesure de transmission de a-SiO₂ à 1.3 μm . La méthode #1 correspond simplement à une méthode des sécantes sur les courbes en échelles linéaires. Le seuil est alors défini comme l'intersection entre la ligne horizontale correspondant à 100% de transmission avec la tangente aux mesures d'absorption au dessus du seuil (avec $A < 30\%$). La méthode #2 est identique mais la procédure est appliquée avec l'énergie (axe X) en échelle logarithmique. Cela permet d'extrapoler l'évaluation de

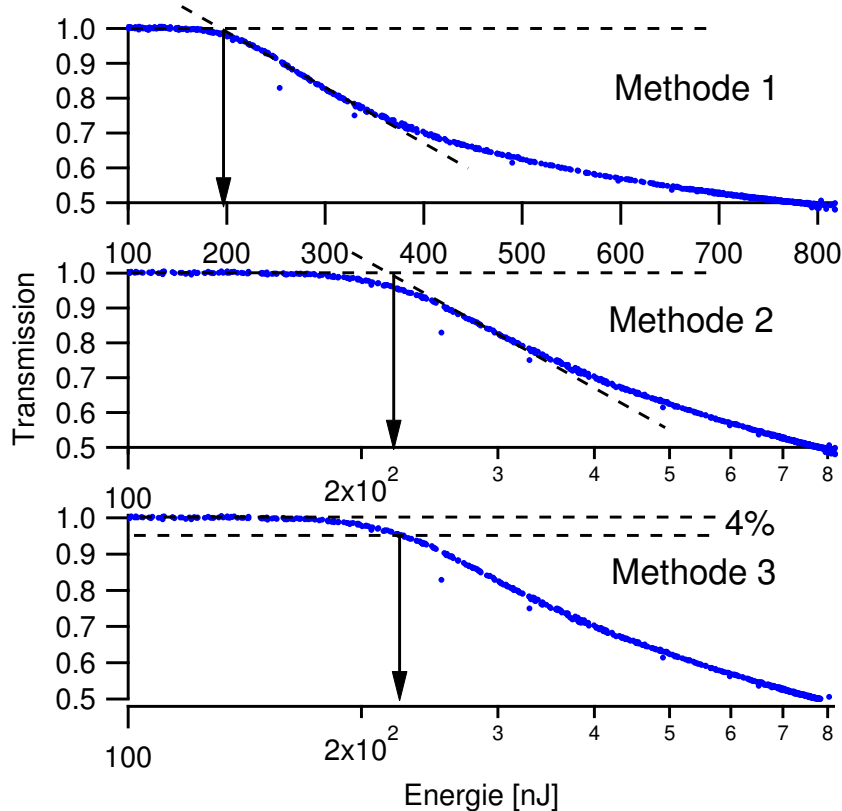


FIGURE 3.5 – Méthodes utilisées pour extraire les seuils d'absorption nonlinéaire à partir des mesures de transmission en fonction de l'énergie. Les méthodes #1 et #2 sont des extrapolations à partir des sécantes en échelle linéaire et logarithmique en énergie. La méthode #3 définit le seuil comme l'énergie conduisant à 4% d'absorption. Les méthodes sont ici appliquées à la mesure sur a-SiO₂ à 1.3 μm et pour NA=0.3.

seuil à partir de mesures à des énergies plus faibles. Enfin, la méthode #3 ne nécessite pas d'extrapolation. Elle consiste à définir le seuil comme la valeur menant à 4% d'absorption. Nous choisissons ce niveau car nous estimons que les fluctuations de mesure n'excèdent pas 1%. Ainsi en fixant le critère à 4% d'absorption, la procédure devient très reproductible (indépendamment du bruit lié aux mesures). De plus, pour cette valeur d'absorption, la densité d'excitation est supposée relativement faible permettant de négliger d'autres effets éventuels qui ne seraient pas reliés à la photoionisation (voir section 2.4.3). On constate que les méthodes #2 et #3 mènent à des valeurs de seuils très similaires pour toutes les situations. La méthode #1 mène à des valeurs différentes inférieures aux deux autres méthodes. L'ensemble des résultats dans la suite de ce chapitre est basé sur la méthode des sécantes # 2. La même méthode est utilisée pour extraire les seuils des courbes en intensité pour chaque matériau.

La figure 3.6 montre les mesures de seuils d'absorption en intensité pour tous les matériaux étudiés à la longueur d'onde $1.3 \mu\text{m}$ et pour deux objectifs de focalisation ($\text{NA}=0.3$ et 0.53). La profondeur de focalisation est fixée à 0.2 mm dans ces expériences. D'une manière générale, l'évolution des intensités seuils en fonction de la valeur de la bande interdite est similaire pour les deux objectifs de focalisation testés bien qu'un décalage vers le haut des intensités seuils mesurées est observé avec l'objectif de focalisation de plus forte ouverture numérique. En observant cette figure, on constate que le seuil en intensité pour l'absorption nonlinéaire diminue de 4 ordres de grandeurs avec la baisse de la largeur de bande interdite lorsque l'on passe des matériaux à large bande interdite comme MgF_2 ($\Delta_{BG} = 10.8 \text{ eV}$) ou CaF_2 ($\Delta_{BG} = 11.8 \text{ eV}$) aux semiconducteurs comme Si ($\Delta_{BG} = 1.1 \text{ eV}$). Ces résultats sont à mettre en perspective avec certaines études sur l'évolution des seuils de claquage et d'endommagement en surface qui ont tendance à mesurer des dépendances marquées par rapport à la valeur de bande interdite des matériaux [1, 5, 103]. Sur nos résultats, on retiendra notamment une saturation de l'évolution du seuil pour les valeurs de bande interdite les plus élevées, c'est-à-dire pour les situations où une photoionisation 'purement'

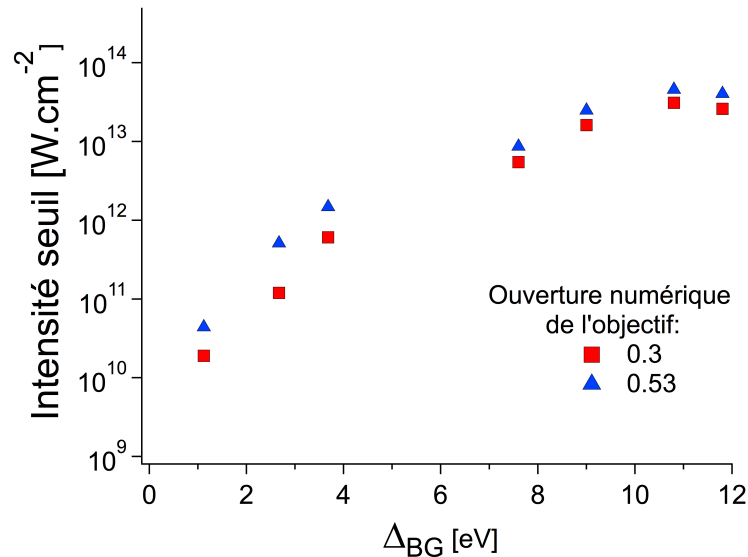


FIGURE 3.6 – Mesures des intensités seuils d'absorption nonlinéaire (méthode des sécantes #2) en fonction de la valeur de bande interdite des matériaux à $1.3 \mu\text{m}$. La durée d'impulsion est de 110 fs et la focalisation est assurée avec un objectif d'ouverture numérique de 0.3 (carrée) et 0.53 (triangle).

multiphotonique est la moins probable à cause du nombre de photons élevés ($N > 10$) à impliquer pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (voir tableau 1.1).

3.3 Mesures de la dépendance en longueur d'onde des seuils d'absorption dans la gamme 1.2-2.2 μm

3.3.1 Dépendance en longueur d'onde de Si et a-SiO₂

Pour évaluer la dépendance en longueur d'onde des seuils d'ionisation, nous avons effectué des mesures de transmission similaires à celles de la figure 3.3 avec toutes les longueurs d'onde disponibles, mais en se concentrant sur deux matériaux très différents : Si et a-SiO₂. A partir des mesures, le seuil d'absorption nonlinéaire est systématiquement déterminé par la méthode des sécantes #2. La figure 3.7 montre les seuils en intensité mesurés en fonction de la longueur d'onde du laser dans la gamme 1.2-2.2 μm . On peut alors directement remarquer que l'intensité seuil d'absorption nonlinéaire est indépendante de la longueur d'onde dans le cas du a-SiO₂, alors que l'ordre multiphotonique varie de 9 à 16 dans la gamme de longueurs d'onde testées (voir figure 3.7). Les seuils d'absorption

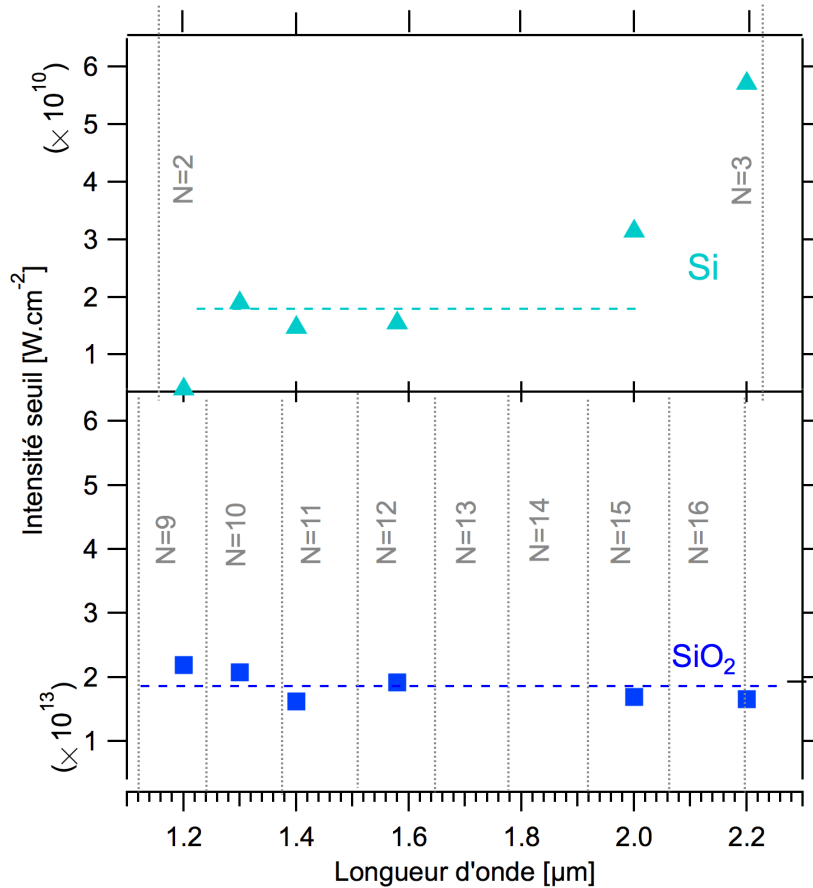


FIGURE 3.7 – Dépendance en longueur d'onde des seuils d'absorption nonlinéaire pour a-SiO₂ et Si. Les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions ($NA=0.3$, $Z=0.2$ mm) à différentes longueurs d'onde. Le domaine pour chaque ordre multiphotonique théorique N est représenté sur les graphiques (lignes verticales).

nonlinéaire sont mesurés à $\approx 2 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ à un niveau légèrement plus élevé que celui à 800 nm mesuré dans des conditions similaires [26, 25].

Nous obtenons des réponses différentes pour le silicium lorsque nous changeons la longueur d'onde. Entre 1.3 μm et 2 μm , l'énergie du photon nous place dans un régime d'absorption à deux photons et nous trouvons uniquement des variations modestes des seuils. A 1.2 μm , la valeur de seuil inférieure est attribuée à l'absorption linéaire résiduelle. Pour $\lambda > 1.9 \mu\text{m}$, une augmentation significative du seuil correspond à la transition du régime d'absorption à deux photons vers un régime à trois photons. La position des transitions sont en bon accord avec les récentes mesures de sections efficaces d'absorption multiphotonique qui utilisent des faisceaux femtosecondes faiblement focalisés dans la même gamme de longueurs d'onde [9, 28].

Nous avons choisi d'étudier la réponse de ces deux matériaux en raison de leur importance technologique, mais aussi parce que leurs seuils d'absorption nonlinéaires sont obtenus pour des paramètres d'adiabaticité significativement différents. Les seuils d'intensité mesurés correspondent à γ variant de 3.1 à 9.2 (selon la longueur d'onde testée) dans le Si alors qu'il reste inférieur à 1 pour SiO_2 . Par conséquent, la dépendance en longueur d'onde comme signature de l'importance relative de MPI par rapport à TI (voir Fig. 3.1) est compatible avec ces résultats. Les réponses trouvées pour les deux matériaux sont en accord avec la description de Keldysh à savoir une dépendance à la longueur d'onde dans un régime où MPI joue un rôle important et une indépendance à la longueur d'onde dans un régime où TI prédomine.

3.3.2 Confrontation du critère de Keldysh à l'expérience

Pour aller plus loin dans la démarche de confrontation de la description de Keldysh avec l'expérience, nous avons souhaité reproduire les mêmes mesures pour des valeurs de paramètre d'adiabaticité γ très différentes.

La longueur d'onde est le paramètre expérimental de notre étude. La durée de l'impulsion, l'ouverture numérique de l'objectif et la profondeur de focalisation sont maintenues constantes pour plus de commodité ($\tau=110 \text{ fs}$, $\text{NA}=0.3$ et $Z=0.2 \text{ mm}$). De plus, nous réalisons uniquement des mesures de seuil et nous n'explorons pas les régimes d'intensités plus élevées de manière à éviter les mécanismes d'ionisation collisionnels qui se superposeraient à la photoionisation dans nos expériences.

Pour quantifier la dépendance du seuil d'intensité d'absorption nonlinéaire par rapport à la longueur d'onde pour tous les matériaux, nous avons choisi deux longueurs d'onde bien distinctes : 1.3 μm et 2.2 μm . Nous évitons les mesures à 1.2 μm parce qu'une absorption linéaire résiduelle a été observée pour Si (voir Fig. 3.7). La figure 3.8 présente les résultats de cette mesure en fonction de la valeur de bande interdite des matériaux. Pour faciliter la comparaison, nous montrons également le rapport R entre les deux seuils à 2.2 μm et 1.3 μm pour tous les matériaux (axe de droite avec $R = I_{th,2.2\mu\text{m}}/I_{th,1.3\mu\text{m}}$). Nous notons que les deux longueurs d'onde conduisent à des rapports très similaires ($R \cong 1,2$) pour tous les matériaux testés à l'exception de ZnSe et Si ($R > 2,5$), correspondant aux interactions d'ordre multiphotonique les moins élevés. Le graphique du bas de la figure 3.8 résume les valeurs de γ pour toutes les mesures de seuil correspondantes. Parce que γ dépend de la longueur d'onde, nous avons calculé pour chaque matériau un γ 'moyenné' en utilisant $\lambda = 1750 \text{ nm}$ et $I = (I_{th,2.2\mu\text{m}} + I_{th,1.3\mu\text{m}})/2$ (courbe noire). Nous remarquons alors que γ augmente progressivement avec la diminution de la largeur de bande interdite et nous pouvons ainsi conclure que la dépendance en longueur d'onde intervient uniquement pour une valeur typique de γ dépassant 3. En s'appuyant sur le modèle de Keldysh, il est courant de décrire la transition entre l'ionisation multiphotonique et l'ionisation par effet tunnel

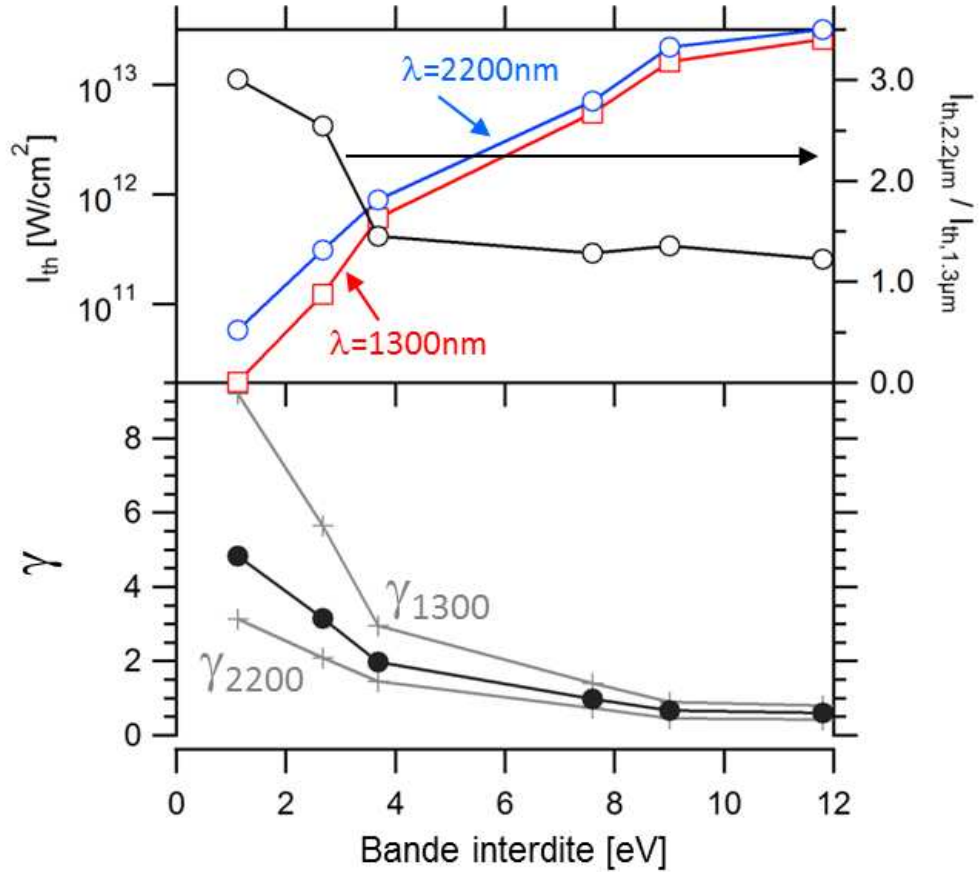


FIGURE 3.8 – Comparaison entre les seuils en intensité pour l'absorption nonlinéaire aux longueurs d'onde $1.3 \mu\text{m}$ et $2.2 \mu\text{m}$ pour les différents matériaux avec $\text{NA}=0.3$, $\tau=110 \text{ fs}$ et $Z=0.2 \text{ mm}$. L'axe de droite montre le rapport entre les seuils et le graphique du bas présente le paramètre d'adiabaticité correspondant à chaque mesure. Le seuil à $2.2 \mu\text{m}$ se sépare du seuil à $1.3 \mu\text{m}$ uniquement pour les bandes interdites Δ_{BG} les plus étroites (ZnSe, Si) où les conditions mènent à $\gamma > 3$. Pour rappel, $\Delta_{BG}(\text{Si})=1.12 \text{ eV}$, $\Delta_{BG}(\text{ZnSe})=2.6 \text{ eV}$, $\Delta_{BG}(\text{ZnS})=3.7 \text{ eV}$, $\Delta_{BG}(\text{KBr})=7.6 \text{ eV}$, $\Delta_{BG}(\text{SiO}_2)=9 \text{ eV}$, $\Delta_{BG}(\text{CaF}_2)=11.8 \text{ eV}$.

pour $\gamma = 1$ avec une contribution des deux mécanismes pour $0.1 < \gamma < 10$. Nos résultats expérimentaux ne contredisent pas ces usages. Au contraire, avec notre observable expérimentale simple (dépendance du seuil d'absorption en longueur d'onde) et la sensibilité de notre expérience, nous plaçons la transition à $\gamma = 3$ ce qui est remarquablement proche des prédictions du papier original de Keldysh datant de 1965 [20]. Il s'agit d'un résultat important car la théorie de Keldysh est parfois contestée [92, 93], mais elle reste la plus utilisée pour les travaux de modélisation [101]. Nous confirmons ici expérimentalement la validité du modèle dans les conditions de notre expérience. Il est intéressant de souligner que notre configuration est proche des conditions de micro-usinage de matériaux par laser femtoseconde (avec des objectifs de microscope). Nos résultats indiquent donc que le micro-usinage des matériaux à large bande interdite serait vraisemblablement réalisé dans un régime où l'ionisation par effet tunnel joue un rôle important dans ce domaine de longueur d'onde infrarouge alors que l'absorption multiphotonique persiste pour les semiconducteurs.

3.4 Conclusions et perspectives

En conclusion, il n'y avait pas de preuve expérimentale d'une dynamique d'ionisation par effet tunnel dans les solides jusqu'à très récemment [31, 32]. Nous avons montré que l'indépendance à la longueur d'onde représente une observable expérimentale directe de l'importance de l'ionisation tunnel dans une configuration typique de micro-usinage laser femtoseconde. Il existe une tendance générale à se tourner vers la production d'impulsions toujours plus courtes pour réduire γ et atteindre des régimes de claquage optique déterministe pour les applications de nano/microfabrication les plus avancées [1, 11]. Néanmoins, il est important de noter que le paramètre d'adiabaticité varie implicitement avec la racine de la durée d'impulsion ($\sqrt{\tau}$) alors qu'il varie en $1/\lambda$ lorsque c'est la longueur d'onde qui est changée. Ceci tend à indiquer que le changement de longueur d'onde vers l'infrarouge doit être une alternative efficace à la réduction de la durée d'impulsion. Avec les impulsions de 110 fs à la longueur d'onde maximale de $2.2 \mu\text{m}$ de cette étude, nous avons atteint une valeur de γ inférieure à 0.45 aux intensités nécessaires pour le dépôt d'énergie dans le cas des diélectriques ce qui est équivalent à ce qui est obtenu avec des impulsions de quelques cycles optiques au seuil d'ablation [97]. Notre étude s'est limitée à des longueurs d'onde dans la gamme $1.2\text{--}2.2 \mu\text{m}$ avec des intensités proches des seuils d'absorption nonlinéaire. Ce choix été fait par simplicité mais ne représente en aucun cas une limitation. La longueur d'onde des lasers femtosecondes peut être poussée dans l'IR moyen avec les OPA commerciaux [5] qui sont maintenant courants dans les laboratoires.

L'infrarouge offre donc une voie intéressante mais il présente également un autre avantage : ces longueurs d'onde sont particulièrement attractives pour envisager des applications 3D dans les échantillons biologiques ou dans les matériaux semiconducteurs à faible bande interdite qui sont opaques à la longueur d'onde fondamentale des lasers femtosecondes Ti :Saphire qui restent les plus utilisés. Ces aspects seront plus largement discutés dans le chapitre 5.

Chapitre 4

Absorption nonlinéaire dans un semiconducteur dopé/excité : le cas du silicium

Sommaire

4.1	Motivation de l'étude d'un semiconducteur dopé	72
4.2	Absorption nonlinéaire en présence d'une densité d'électrons libres inférieure à 10^{18} cm^{-3}	73
4.2.1	Porteurs libres introduits par dopage	73
4.2.2	Mesures de transmission en régime de faible intensité : réponse linéaire	74
4.2.3	Mesures de transmission en régime de forte intensité (réponse non-linéaire)	77
4.2.4	Interprétation sur l'importance de l'absorption multiphotonique .	79
4.3	Absorption nonlinéaire en présence d'une densité d'électrons libres supérieure à 10^{18} cm^{-3}	80
4.3.1	Electrons libres initiaux introduits par une pré-impulsion	80
4.3.2	Résultats expérimentaux en irradiation double-impulsion	85
4.3.3	Interprétation et discussions	88

Dans ce chapitre, nous présentons une analyse de la réponse nonlinéaire d'un semiconducteur en présence d'une densité d'électrons libres initialement introduite. L'étude porte sur le silicium qui est l'un des matériaux le plus utilisé dans le domaine de la microélectronique. Dans les expériences, la densité d'électrons libres est introduite, soit par dopage de type N, soit par ionisation avec une pré-impulsion. Cette étude fournit des données importantes afin d'envisager le développement de technologies 3D sur le silicium dopé. Elle permet également d'étudier l'importance des processus d'ionisation par avalanche dans les expériences.

4.1 Motivation de l'étude d'un semiconducteur dopé

L'étude de l'ionisation nonlinéaire du silicium dopé présente à la fois un intérêt fondamental et appliqué.

Dans les matériaux transparents, la discussion sur la contribution de l'avalanche lors de l'absorption non-résonnante d'impulsions femtosecondes existe toujours malgré de nombreuses études sur le sujet. Certains travaux avancent que l'avalanche ne joue aucun rôle pour des impulsions de durées inférieures à 100 fs [104, 105]. D'autres trouvent la signature de l'avalanche pour des durées d'impulsions bien inférieures à 100 fs [25, 48, 27]. Les contradictions persistent car la plupart des études sont indirectes et s'appuient sur la modélisation du couplage dans le temps et l'espace de nombreux effets complexes dans la tache focale pour analyser les résultats expérimentaux. Un avantage de l'étude sur les semiconducteurs est qu'il est possible de modifier la densité de porteurs libres initiale dans les expériences en jouant sur le dopage des matériaux. Nous expliquons ici comment cela doit permettre une mesure de l'avalanche indépendante à toute modélisation.

La compréhension quantitative de l'absorption nonlinéaire non-résonnante dans le silicium se relie directement à la densité de porteurs libres générés N_e . Elle peut donc être directement associée à l'équation du taux d'ionisation [106] :

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = W(I) + \alpha_{aval} I N_e \quad (4.1)$$

où I est l'intensité laser et α_{aval} est le coefficient d'ionisation par avalanche. Le premier terme de cette expression décrit la photoionisation étudiée expérimentalement dans le chapitre précédent. Nous avons montré que ce terme peut être raisonnablement approximé par une description multiphotonique de type $W(I) = \sigma_N I^N$ (voir section 1.2.1.2) pour le silicium mais l'ionisation par effet tunnel doit être prise en compte pour les matériaux à large bande interdite. Le second terme décrit les électrons libres générés par l'avalanche électronique et dépend directement de la densité d'électrons libres présente initialement et générée lors de l'ionisation (à chaque instant). Avec le dopage, il est donc possible de modifier l'importance de ce terme aux premiers instants des interactions. Ainsi, toute dépendance de l'absorption nonlinéaire au dopage peut être considérée comme une signature expérimentale directe de l'importance de l'avalanche.

Sur les aspects appliqués, l'étude de la dépendance de la réponse nonlinéaire du silicium en fonction du dopage représente un intérêt direct pour les applications 3D potentielles dans le domaine de la microélectronique. Cette étude permettra notamment de déterminer jusqu'à quel niveau de dopage le dépôt local d'énergie laser est possible dans le silicium.

4.2 Absorption nonlinéaire en présence d'une densité d'électrons libres inférieure à 10^{18} cm^{-3}

Dans cette partie, nous proposons une étude de la réponse linéaire et nonlinéaire à l'aide du diagnostic en transmission lorsque le silicium présente une densité d'électrons libres initiale introduite par dopage. Lors de ces expériences, la durée d'impulsion est de 130 fs.

4.2.1 Porteurs libres introduits par dopage

Le dopage d'un semiconducteur consiste à implanter des impuretés à la place des atomes du cristal qui vont avoir pour conséquence d'introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite du matériau. Ces impuretés appelées dopants peuvent alors jouer des rôles de donneur ou d'accepteur d'électrons selon leurs types : on parle respectivement de dopage de type N ou de type P. La densité de dopants introduite est cependant limitée par la nature du dopant, du semiconducteur à doper et de la température. Dans le cas du silicium, cette densité limite est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Pour des densités supérieures, il se forme des précipités qui rendent le semiconducteur impropre à une utilisation (notamment en électronique). Plusieurs procédés sont possibles pour réaliser le dopage d'un semiconducteur tels que les procédés de dopage par croissance cristalline, par implantation ionique, par bombardement de neutrons etc...

Dans le cas du silicium, il est possible d'introduire des impuretés jouant le rôle de donneur d'électrons en substituant par exemple des atomes de silicium (Si) par des atomes de phosphore (Ph). Un excès d'électrons est alors introduit dans la bande de conduction du silicium. En effet, un atome de phosphore possède 5 électrons de valence tandis qu'un atome de silicium ne possède que 4 électrons de valence. A une température de 0 K, cet électron supplémentaire du phosphore est sur un niveau d'énergie introduit par le phosphore situé dans la bande interdite du silicium à 45 meV en dessous du niveau d'énergie minimum de la bande de conduction [107]. A température ambiante, l'électron de ce niveau est transféré dans la bande de conduction par agitation thermique et participe à la conduction dans le cristal : l'électron est alors considéré comme libre. Ces considérations sont schématisées sur la figure 4.1. Chaque atome de phosphore est alors considéré comme donneur d'un électron libre et le semiconducteur obtenu est dit de type N. Notamment, la densité d'atomes de phosphore implantée par dopage est directement liée à la densité d'électrons libres introduite.

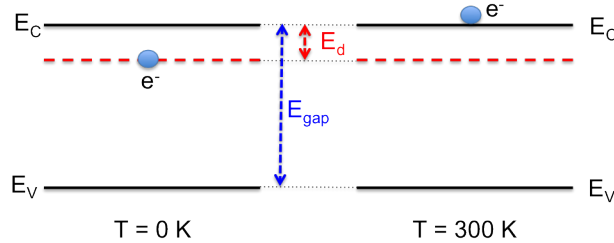


FIGURE 4.1 – Représentation simplifiée de la structure de bande d'un semiconducteur dopé de type N à 0 K et à 300 K. Le niveau d'énergie ($E_{gap} - E_d$) et l'électron en excès introduits par le dopant sont représentés.

Type de dopants	Résistivité (Ohm.cm)	Densité d'électrons libres (cm ⁻³)	Epaisseur (μm)
n/Ph	100 (±50)	5(±2)×10 ¹³	550 (±10)
n/Ph	12 (±2)	3.7(±0.7)×10 ¹⁴	500 (±10)
n/Ph	4 (±2)	1(±3)×10 ¹⁵	510 (±10)
n/Ph	0.65 (±0.15)	1(±1)×10 ¹⁶	590 (±10)
n/Ph	0.0205 (±0.0005)	1.1(±0.1)×10 ¹⁸	500 (±10)
n/Ph	0.0055 (±0.0025)	1(±1)×10 ¹⁹	550 (±10)

TABLE 4.1 – Propriétés des échantillons de silicium dopé utilisés lors des expériences

Pour nos expériences, il est ainsi possible d'introduire une densité d'électrons libres initiale dans le silicium par ce dopage de type N. Six échantillons dopés au phosphore ont été testés. Les caractéristiques de ces échantillons sont résumées dans le tableau 4.1. Les densités de dopants de ces échantillons sont comprises entre 10¹³ cm⁻³ et 10¹⁹ cm⁻³. Ils proviennent tous du même fournisseur (Siltronix) et se présentent sous forme de *wafers* de diamètre 100 mm. Ces *wafers* ont une épaisseur comprise entre 500 μm et 600 μm. Ils possèdent les deux faces polies afin de faciliter l'étude en transmission. Les substrats sont obtenus par la méthode de croissance cristalline de type Czochralski. Comme indiqué précédemment, la densité d'électrons libres et la résistivité (donnée du fabricant) des échantillons sont directement reliés à la densité de dopants.

4.2.2 Mesures de transmission en régime de faible intensité : réponse linéaire

Dans le cas d'un semiconducteur dopé de type N, l'introduction d'électrons libres par dopage induit un changement des propriétés optiques du matériau (permittivité). Il est alors indispensable de caractériser la transmission des échantillons en régime de faible intensité (pertes linéaires) avant d'effectuer les expériences d'absorption nonlinéaire sur ce type de matériau.

4.2.2.1 Résultats expérimentaux

La transmission des échantillons de silicium dopé a été mesurée dans le domaine proche infrarouge 0.9-2.4 μm à l'aide d'une lampe Tungstène (W) (Ocean Optics LS1) et d'un spectromètre (Ocean Optics, Modèle NIR Quest 512-2.5). La configuration utilisée et les spectres obtenus sont présentés sur la figure 4.2. Cette configuration nous permet d'analyser directement le comportement de la transmission des matériaux en régime de faible intensité en fonction de la densité d'électrons libres introduite par dopage.

Pour des longueurs d'onde inférieures à 1.1 μm, l'énergie des photons est supérieure à l'énergie de la bande interdite du silicium ($E_\gamma > \Delta_{BG} \approx 1.1$ eV). Par conséquent, l'ensemble des échantillons testés possède une transmission qui tend rapidement vers 0 dans ce domaine de longueurs d'onde. Pour des longueurs d'onde supérieures à 1.1 μm, l'énergie des photons est inférieure à l'énergie de la bande interdite du silicium ($E_\gamma < \Delta_{BG} \approx 1.1$ eV). En régime de faible intensité, l'absorption des photons ne peut avoir lieu que par absorption linéaire des électrons libres introduits par dopage.

La figure 4.2(b) montre que les échantillons de silicium avec des densités d'électrons libres inférieures ou égales à 10¹⁶ cm⁻³ présentent une transmission de 53 %. Cette valeur

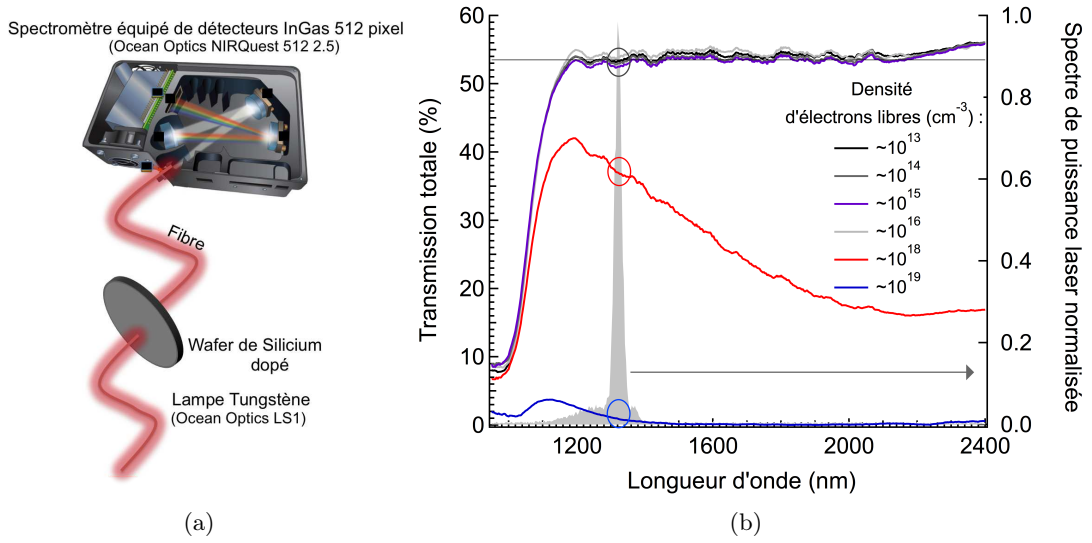


FIGURE 4.2 – (a) Dispositif expérimental et (b) spectres de transmission mesurés pour chaque échantillon de silicium dopé. Pour comparaison, le spectre des impulsions lasers est également présenté à la longueur d'onde de travail $1.3 \mu\text{m}$ (axe de droite) ainsi que les valeurs de transmission mesurées avec les impulsions lasers non focalisées (cercles).

correspond aux pertes dues aux réflexions multiples aux interfaces (taux de transmission $T=(1-R)^2 \cdot (1+R^2+R^4\dots)$ où $R \cong 0.3$) identiques à celles d'un échantillon de silicium non dopé d'indice n_0 (avec $n_0=3.5$ pour $\lambda=1.3 \mu\text{m}$ voir section 2.2.2.3.1 pour plus de détails). Ceci témoigne de la transparence du matériau (partie imaginaire de l'indice de réfraction nulle). On note également que ce niveau de transmission est constant dans tout le domaine $1.1\text{-}2.4 \mu\text{m}$. Ceci montre que la partie réelle de l'indice de réfraction ne varie pas de manière significative avec la longueur d'onde et la densité de porteurs jusqu'à la densité testée de 10^{16} cm^{-3} . Pour ces conditions, les propriétés optiques du silicium dopé restent identiques à celles du silicium intrinsèque.

Pour les échantillons de densités d'électrons libres supérieures à 10^{16} cm^{-3} , la transmission dépend de la densité d'électrons libres pour des épaisseurs d'échantillon d'environ $500 \mu\text{m}$ (figure 4.2(b)). Pour ces fortes densités, l'absorption linéaire par les électrons libres effectuée par Bremsstrahlung inverse et intégrée sur toute l'épaisseur de l'échantillon devient alors significative. Il est prévu une absorption par Bremsstrahlung inverse d'autant plus importante que la densité d'électrons libres et la longueur d'onde sont élevées (modèle de Drude, voir équation(4.3)). Pour l'échantillon de densité d'électrons libres de 10^{18} cm^{-3} , les pertes en transmission observées sont importantes et la transmission décroît pour des longueurs d'onde élevées. Pour une densité de 10^{19} cm^{-3} , l'échantillon est totalement opaque au rayonnement. La réponse spectrale mesurée est alors quasi-nulle (figure 4.2(b)). L'opacité de ce dernier échantillon rend impossible toute mesure en transmission. Par conséquent, il est important de remarquer que nos diagnostics en transmission sont limités pour des échantillons de silicium avec des dopages inférieurs ou égaux à 10^{18} cm^{-3} .

Pour comparaison, la transmission des échantillons de silicium dopé a également été mesurée en régime de faible intensité avec nos impulsions lasers à la longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$. Pour cette mesure, les impulsions ne sont pas focalisées de manière à limiter l'in-

tensité d'interaction à $I \ll 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$ (régime de faible intensité). Les résultats pour chaque échantillon sont également présentés sur la figure 4.2(b) (cercles). Les résultats obtenus confirment directement la validité des mesures effectuées avec le précédent dispositif (figure 4.2(a)).

4.2.2.2 Accord avec le modèle de Drude.

Pour décrire les pertes linéaires en fonction du dopage, nous nous appuyons sur un modèle simplifié. Les électrons libres introduits par dopage peuvent être considérés comme un plasma d'électrons de densité N_e . Selon le modèle de Drude-Lorentz, Les propriétés optiques du matériau en présence d'un plasma d'électrons sont alors décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ avec :

$$\varepsilon_1 = n_0^2 - \frac{\omega_{plasma}^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\Gamma \omega_{plasma}^2}{\omega^3 + \Gamma^2 \omega} \quad (4.3)$$

où n_0 est l'indice de réfraction du matériau, $\omega_{plasma} = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m_e \varepsilon_0}}$ est la fréquence du plasma d'électrons qui dépend de la densité N_e du plasma, ω est la pulsation laser et $\Gamma = 1/\tau$ le taux de collision électron-phonon avec τ le temps de relaxation électron-phonon.

L'indice de réfraction complexe du milieu $\tilde{n} = n + ik$ est alors directement déduit à l'aide des grandeurs n et k données par les expressions suivantes [108] :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \sqrt{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \quad (4.4)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \sqrt{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \quad (4.5)$$

Pour un matériau et une longueur d'onde donnés, les propriétés optiques dépendent alors principalement de la densité N_e du plasma d'électrons. La transmission d'une impulsion laser traversant un matériau possédant un plasma d'électron de densité N_e sur une distance z peut être exprimée à l'aide de l'expression :

$$T_{totale} = T_0 \exp(-\alpha z) \quad (4.6)$$

où $\alpha = 4\pi k/\lambda$ est l'absorption optique induite par le plasma d'électrons et T_0 est la transmission maximum du matériau avec $T_0 = (1 - R)^2(1 + R^2 + R^4 \dots)$ avec $R = \left(\frac{|\tilde{n}-1|}{1+\tilde{n}}\right)^2$.

Nous avons appliqué ce modèle avec nos conditions expérimentales (décrite dans la section précédente) à la longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$. La figure 4.3 rassemble les mesures expérimentales avec le résultat du calcul de la transmission en fonction du dopage (équation (4.6)) pour des échantillons de silicium d'épaisseur $500 \mu\text{m}$. Le calcul est mené pour différents taux de collision électron-phonon. On note un excellent accord entre les mesures et le calcul par le modèle de Drude lorsque le taux de collision électron-phonon est ajusté à $\Gamma = 3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

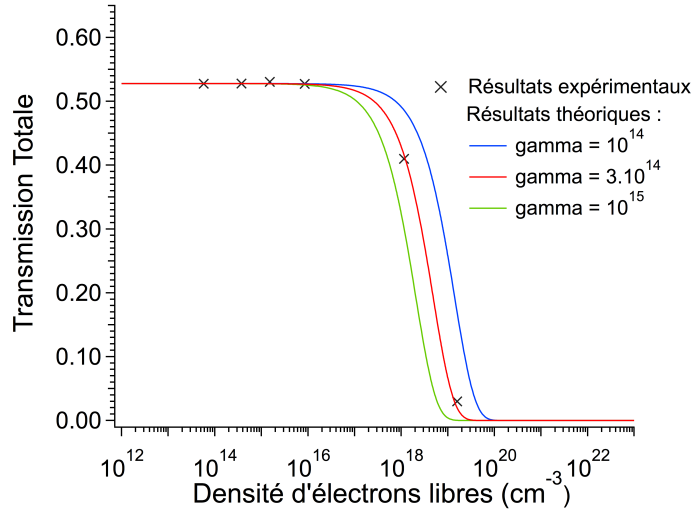


FIGURE 4.3 – Résultats expérimentaux de la transmission en fonction de la densité d’électrons libres des échantillons de silicium dopé pour une longueur d’onde de $1.3 \mu\text{m}$ (régime de faible intensité). Les résultats théoriques sont également représentés pour différents taux de collision électron-phonon.

4.2.3 Mesures de transmission en régime de forte intensité (réponse non-linéaire)

Dans cette partie, nous souhaitons évaluer l’influence de la densité d’électrons libres initiale introduite par dopage sur la réponse nonlinéaire du silicium. Comme pour le chapitre 3, les impulsions lasers sont focalisées à l’intérieur des échantillons de silicium dopé et l’énergie laser est variée tout en mesurant la transmission totale des impulsions à l’aide du système d’acquisition décrit dans le chapitre 2. Les mesures sont effectuées sur l’ensemble des échantillons dopés jusqu’à une densité de dopants de 10^{18} cm^{-3} .

4.2.3.1 Comportement général de la réponse nonlinéaire en fonction de la densité de dopants

Les résultats de la transmission des impulsions à une longueur d’onde de $1.3 \mu\text{m}$ en fonction de l’énergie laser sont présentés sur la figure 4.4 pour les différents échantillons de silicium dopé. Dans ces expériences, l’objectif de focalisation en réflexion d’ouverture numérique de 0.53 est utilisé (voir tableau 2.2). Les impulsions lasers sont focalisées à l’intérieur des échantillons à une profondeur de focalisation fixée de $50 \mu\text{m}$. Pour cette profondeur, les aberrations sphériques n’influencent pas le comportement de l’absorption et les dimensions du volume focal et l’intensité restent relativement bien conservées (voir section 2.4.1).

Comme précédemment (Chap. 2 et 3), nous observons que la transmission des échantillons dépend de l’énergie laser. Notamment, une augmentation des pertes en transmission (pertes nonlinéaires) est associée à une augmentation de l’énergie laser. Ceci confirme directement le caractère nonlinéaire de l’interaction. Pour l’ensemble des échantillons testés, une forte absorption est déjà observée pour des impulsions de quelques nanojoules. L’absorption commence à saturer au delà de 30 nanojoules. Le comportement général de la réponse nonlinéaire en fonction de l’énergie laser est donc très similaire à celui observé sur des échantillons de silicium intrinsèque (voir figure 3.3).

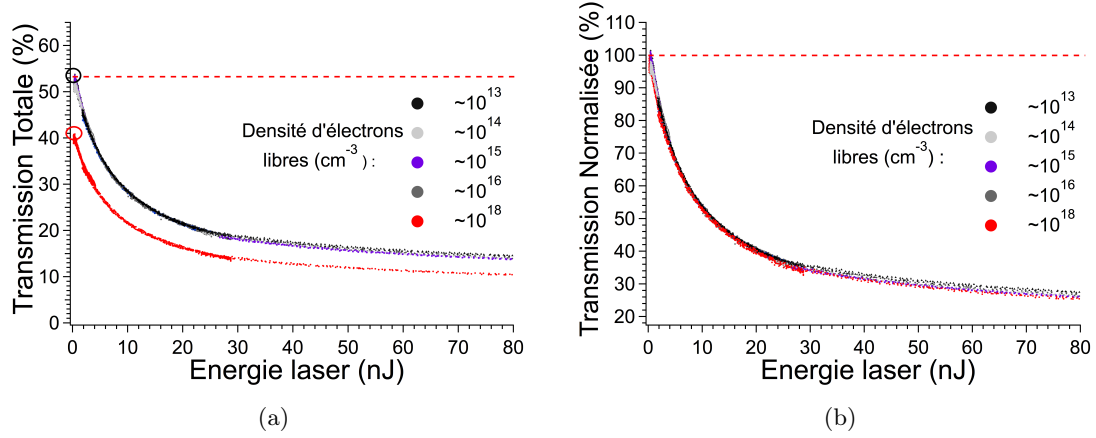


FIGURE 4.4 – (a) Transmission totale et (b) transmission normalisée en fonction de l'énergie laser à une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ pour les échantillons de silicium dopés ($\text{NA}=0.53$, $\tau=130 \text{ fs}$ et $Z=50 \mu\text{m}$). Les deux cercles représentent les mesures effectuées en faisceau non focalisé (réponse linéaire).

Comme le montre la figure 4.4(a), pour les échantillons de silicium de densités d'électrons libres initiales inférieures ou égales à 10^{16} cm^{-3} , les courbes en transmission se superposent parfaitement révélant ainsi que la réponse nonlinéaire dans ce domaine de densité est identique jusqu'à des énergies de 80 nJ. Le dopage et la présence de porteurs libres ne modifient pas l'interaction dans ce domaine de densité. Pour une densité d'électrons libres initiale égale à 10^{18} cm^{-3} , un décalage vers le bas de la courbe en transmission est observée, montrant que le faisceau est plus efficacement absorbé.

Pour une meilleure comparaison, le même résultat est présenté sur la figure 4.4(b) après normalisation des courbes par rapport au maximum de transmission obtenu en régime de faible intensité. Ainsi, on supprime la contribution due aux pertes linéaires et on se concentre sur la réponse nonlinéaire de chaque échantillon. On remarque que pour des densités allant jusqu'à 10^{18} cm^{-3} , la réponse d'absorption est strictement identique. Ces mesures révèlent que la physique d'absorption nonlinéaire reste inchangée dans ce domaine de densité. En réalité, le décalage d'absorption observé sur la figure 4.4(a) correspond exactement à celui mesuré sur la réponse linéaire. Pour illustrer ce point, nous représentons sur la même courbe (figure 4.4(a)) les points de mesure en faisceaux non focalisés en régime de faible intensité (cercles).

Une première conclusion importante est donc que la densité d'électrons libres introduite par dopage n'influence pas la contribution nonlinéaire du dépôt d'énergie laser jusqu'à une densité testée de 10^{18} cm^{-3} . Par conséquent, il est possible de travailler indépendamment dans cette gamme de dopage pour les expériences ou les applications potentielles dans ce régime.

4.2.3.2 Seuil d'absorption nonlinéaire du silicium dopé

Afin d'étudier les seuils d'absorption des différents échantillons, les mesures de transmission sont présentées sur la figure 4.5 pour des énergies ne dépassant pas 4 nJ. On remarque que la dispersion des points de mesures augmente pour des énergies inférieures

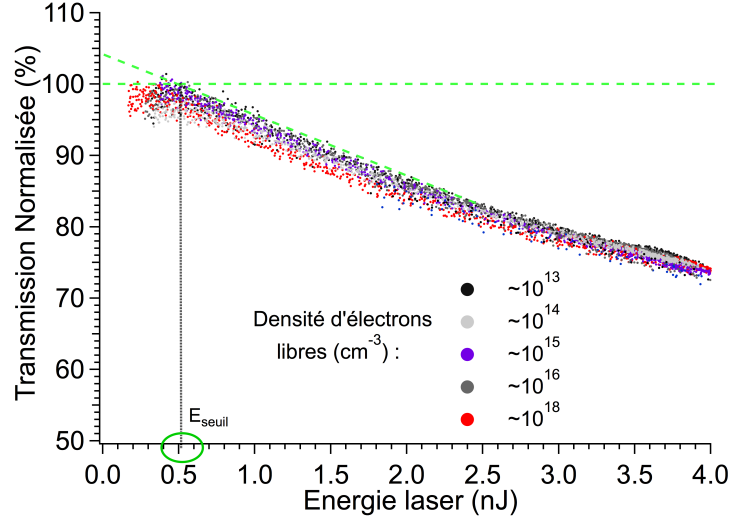


FIGURE 4.5 – Transmission des échantillons de Silicium dopé en fonction de l'énergie laser arrivant sur l'échantillon et extrapolation des seuils d'absorption multiphotonique.

à 1 nJ. Ceci s'explique par la sensibilité des détecteurs utilisés pour cette expérience. Pour des énergies aussi faibles, le bruit électronique perturbe la mesure et il devient difficile de mener une mesure fiable de la transmission.

Néanmoins, le signal est suffisamment propre pour noter qu'une absorption de quelques pourcents est déjà observée avec des énergies lasers inférieures au nanojoule. Une forte absorption d'environ 20 % est obtenue pour une énergie laser de 3 nanojoules. Par une méthode similaire à celle exposée dans le chapitre précédent (méthode des sécantes), il est donc possible d'extraire une valeur de seuil par extrapolation de l'absorption avec une droite (voir figure 4.5). Par cette méthode, on trouve un seuil d'absorption similaire pour tous les substrats. L'absorption nonlinéaire est initiée pour une énergie laser d'environ 0.5 nJ soit une intensité correspondante d'environ $10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$.

Le seuil menant à l'absorption nonlinéaire du faisceau est donc également indépendant de la densité d'électrons libres introduite jusqu'à une densité testée de 10^{18} cm^{-3} .

En dehors des aspects fondamentaux, l'indépendance complète au dopage du dépôt d'énergie laser dans le matériau représente un atout pour développer des applications 3D et des procédés identiques pour les matériaux considérés.

4.2.4 Interprétation sur l'importance de l'absorption multiphotonique

En résumé, nous avons montré que la réponse nonlinéaire du silicium dopé jusqu'à une densité d'électrons libres inférieure ou égale à 10^{18} cm^{-3} est complètement indépendante du dopage. A la fois les seuils d'absorption et la dépendance en énergie (ou intensité) de l'absorption ne varient pas dans les conditions testées. Ces résultats contredisent des résultats de travaux de simulation menés sur des situations similaires et qui prévoyaient la mise en évidence de l'importance de l'avalanche électronique par la dépendance de l'absorption avec le dopage [109].

Ces résultats ne mettent donc pas directement en évidence l'importance possible de l'avalanche dans le dépôt d'énergie. Au contraire, ils sont compatibles avec une absence totale d'avalanche. Cependant, il reste impossible de conclure sur la validité de cette hypothèse à ce stade. En effet, ces résultats seuls n'indiquent pas nécessairement qu'il n'y a pas d'avalanche mais plutôt que si elle joue un rôle important, les porteurs libres issus

du dopage n'aident pas à son déclenchement. Dans ce cas, le chauffage des électrons et l'avalanche seraient uniquement déclenchés par les porteurs libres générés par le terme de photoionisation (premier terme de l'équation(4.1)) à un niveau d'excitation supérieur à 10^{18} cm^{-3} .

A partir de ces premiers résultats, nous pouvons donc conclure sur deux hypothèses :

- soit l'absence d'avalanche et l'absorption multiphotonique (indépendante du dopage) est le mécanisme dominant lors de l'absorption nonlinéaire dans le silicium.

- soit l'avalanche joue un rôle important et c'est le processus de photoionisation qui amène rapidement la densité d'excitation au-delà de 10^{18} cm^{-3} (à un niveau suffisant pour déclencher l'avalanche) dans nos expériences. Dans ce cas, l'avalanche est donc initiée par le processus de photoionisation.

L'étude expérimentale à des niveaux d'excitation supérieurs à 10^{18} cm^{-3} (présentée ci-dessous) doit permettre d'éprouver ces deux hypothèses.

4.3 Absorption nonlinéaire en présence d'une densité d'électrons libres supérieure à 10^{18} cm^{-3}

Nous avons vu dans la section précédente que notre analyse de la transmission sur silicium dopé se limite à des densités inférieures à 10^{18} cm^{-3} . Au-delà, les substrats (d'épaisseur d'environ $500 \mu\text{m}$) sont opaques rendant impossible toute mesure en transmission. Pour aller plus loin, nous avons conçu un second dispositif permettant de générer une densité de porteurs libres locale par pré-ionisation à l'aide d'une pré-impulsion focalisée. Le substrat reste alors globalement transparent et la densité de porteurs libres générée par la pré-impulsion est confinée dans le volume focal. Nous décrivons ici les caractéristiques du dispositif et les résultats d'expériences en transmission avec cette approche double-impulsion.

4.3.1 Electrons libres initiaux introduits par une pré-impulsion

4.3.1.1 Principe et caractéristiques des double-impulsions

Pour irradier les matériaux avec deux impulsions colinéaires, deux alternatives sont possibles. La première consiste à équiper notre expérience d'un dispositif de type pompe-sonde où l'on sépare et recombine deux faisceaux avec des lames séparatrices. L'avantage est que chaque impulsion peut être manipulée séparément et que le délai temporel entre les deux impulsions peut être ajustable à l'aide d'une ligne à retard. L'inconvénient majeur est que les procédures d'alignement peuvent s'avérer complexes pour assurer la superposition des taches focales micrométriques obtenues avec des objectifs de microscope dans nos expériences. Pour une plus grande robustesse de l'expérience, nous avons alors opté pour un design plus original consistant à séparer directement les deux impulsions grâce aux propriétés déphasantes d'une lame cristalline biréfringente. L'approche ne nécessite pas de séparer spatialement des faisceaux. Elle repose uniquement sur l'introduction de la lame biréfringente sur le trajet du faisceau et possède donc l'avantage de ne pas nécessiter de modification importante du dispositif existant.

- **Principe :** Dans un cristal biréfringent, l'indice de réfraction du matériau dépend de la direction de polarisation de l'impulsion. Pour un matériau biréfringent uniaxe, lorsque la direction de polarisation de l'impulsion est parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique

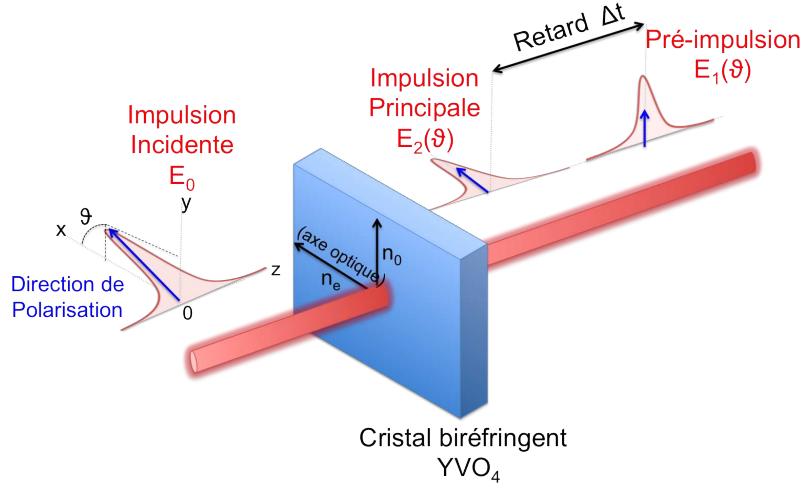


FIGURE 4.6 – Génération de deux impulsions à l’aide d’un cristal biréfringent de type YVO₄. L’énergie des deux impulsions générées dépend de l’angle de polarisation de l’impulsion incidente.

du cristal, l’indice de réfraction correspond respectivement à l’indice extraordinaire n_e ou ordinaire n_0 du cristal. Lorsqu’une impulsion possédant un angle de polarisation θ par rapport à l’axe optique du cristal se propage dans le cristal, l’impulsion se sépare temporellement selon deux composantes aux polarisations croisées : l’une possède une direction de polarisation parallèle à l’axe optique et l’autre possède une direction de polarisation perpendiculaire à l’axe optique. La figure 4.6 illustre le principe de la séparation en deux impulsions. Le cristal biréfringent ayant des indices de réfraction différents selon ces deux directions, les deux impulsions ne se propagent pas à la même vitesse. Il se crée donc un déphasage temporel entre les deux impulsions à la traversée du cristal. Le retard temporel Δt entre les deux impulsions accumulé sur la traversée du cristal est simplement donné par la relation :

$$\Delta t = \frac{e\Delta n}{c} \quad (4.7)$$

où e est l’épaisseur du cristal, c est la vitesse de la lumière et $\Delta n = n_e - n_0$ la différence entre les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire du cristal.

Ainsi, un cristal biréfringent permet de séparer temporellement une impulsion en deux impulsions colinéaires possédant des polarisations perpendiculaires entre elles et un retard qui est directement proportionnel à la biréfringence Δn et à l’épaisseur e du cristal. Dans la pratique, l’angle de polarisation de l’impulsion incidente est varié avec une lame demi-onde. Ainsi l’énergie des deux impulsions obtenues en sortie du cristal peut être ajustée.

La transmission du cristal T en fonction de l’angle de polarisation θ se décompose en deux composantes. Elle est décrite par l’expression :

$$T = T_0 \cos^2(\theta) + T_e \sin^2(\theta) \quad (4.8)$$

où T_0 est la transmission de la pré-impulsion selon l’axe ordinaire d’indice n_0 , T_e est la transmission de l’impulsion principale selon l’axe extraordinaire d’indice n_e . La transmission de ces deux impulsions (T_0 et T_e) est définie à l’aide des expressions (2.11) et (2.14) en considérant l’indice de réfraction ‘vu’ par chaque impulsion (n_0 ou n_e).

L’énergie relative entre les deux impulsions est contrôlée par l’angle de polarisation de l’impulsion incidente (dans le plan (0xy)) sur le cristal de manière à favoriser l’une

ou l'autre composante. L'énergie de la pré-impulsion $E_1(\theta)$ et de l'impulsion principale $E_2(\theta)$ sont reliées à l'énergie de l'impulsion incidente E_0 , d'angle de polarisation θ , par les expressions suivantes :

$$E_1(\theta) = E_0 T_0 \cos^2(\theta) \quad (4.9)$$

$$E_2(\theta) = E_0 T_e \sin^2(\theta) \quad (4.10)$$

- **Caractéristiques et performances des cristaux :** Notre choix s'est donc porté sur un cristal fortement biréfringent. Après l'étude des possibilités, nous avons retenu le cristal YVO₄ (Yttrium Orthovanadate). Ce cristal est synthétisé en laboratoire. Il est biréfringent uniaxe positif ($\Delta n > 0$). Les indices de réfraction ordinaire (n_0) et extraordinaire (n_e) sont respectivement de 1.95 et de 2.15 pour une longueur d'onde de 1.3 μm correspondant à une birefringence $\Delta n = n_e - n_0 = 0.2$. Un retard temporel supérieur à 100 fs est donc facilement réalisable avec une faible épaisseur de cristal (< 1 mm). Pour les besoins de nos expériences, nous avons donc fait fabriquer des lames de YVO₄ sur mesure par le fournisseur CASIX. Pour la fabrication des lames, nous avons notamment porté une grande attention à la planéité des lames et l'orientation du cristal (Z-cut). Notre exigence sur la planéité et le parallélisme des deux faces était $\pm 5.5 \times 10^{-3}$ degrés pour éviter le décalage des faisceaux lors de la traversée de la lame.

Pour accéder expérimentalement à différents délais, nous avons fait fabriquer des jeux de lames d'épaisseur de 0.4 mm et 1 mm correspondant à un retard théorique de 273 fs et 683 fs à 1.3 μm . Ce retard peut être mesuré expérimentalement à l'aide d'un autocorrélateur monocoup (voir section 2.1.3.1). Pour la mesure, un polariseur est placé à l'entrée de l'autocorrélateur pour un maximum de transmission avec l'impulsion principale (en sortie de l'OPA). Le cristal est alors inséré sur la trajectoire du faisceau avec un angle de 45 degrés entre l'axe optique du cristal et la polarisation de travail. L'autocorrélateur mesure alors la projection de chaque impulsion selon un axe à 45 degrés par rapport aux polarisations des deux impulsions. La trace d'autocorrélation d'une double impulsion générée avec une lame de 1 mm est montrée sur la figure 4.7. Elle possède une forme caractéristique d'une double-impulsion à savoir un pic principal entouré de deux pics satellites de mêmes durées. Les deux impulsions ayant des intensités similaires, l'amplitude des pics secondaires est égale à la moitié de celle du pic principal ($A_1 = A_0/2$). Le retard entre les deux impulsions Δt est lui obtenu directement en mesurant la différence de position entre le pic principal et un pic secondaire (voir figure 4.7).

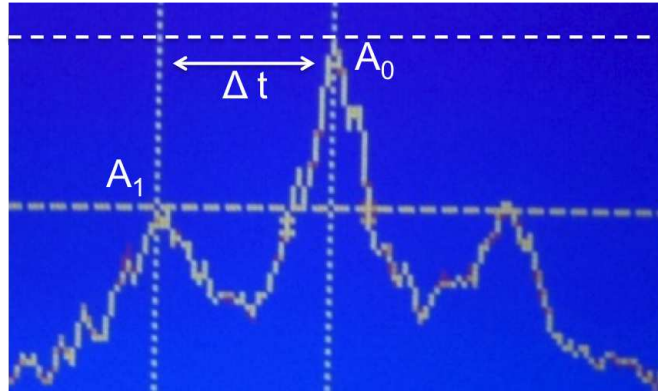


FIGURE 4.7 – Capture d'écran d'une trace d'autocorrélation des deux impulsions générées en sortie du cristal YVO₄ (1 mm) à une longueur d'onde de 800 nm.

Le tableau 4.2 résume les retards mesurés expérimentalement avec nos cristaux d'épaisseurs 0.4 et 1 mm. Pour convenance, la caractérisation a été réalisée à la longueur d'onde de 800 nm. Les valeurs d'indice ordinaire et extraordinaire selon la longueur d'onde étant disponibles dans les tables, il est alors possible d'extrapoler à partir d'une seule caractérisation à une longueur d'onde donnée, les retards pour toutes les longueurs d'onde de travail. Lorsque l'on prend la différence entre les retards mesurés pour les deux lames¹, on constate un excellent accord avec la théorie (± 20 fs voir tableau 4.2). Ceci valide nos estimations des retards pour les deux lames à 1.3 μm .

Epaisseur du cristal (mm)	Retard théorique Δt à $\lambda=800$ nm (fs)	Retard mesuré Δt à $\lambda=800$ nm (fs)	Retard théorique Δt à $\lambda=1.3$ μm (fs)	GVD à $\lambda=1.3$ μm (fs ²)
1	697	810	683	200
0.4	279	376	273	80
Différence	418	434	410	-

TABLE 4.2 – Retard théorique et mesuré expérimentalement entre les deux impulsions générées par le cristal biréfringent YVO_4 pour une longueur d'onde de 800 nm et 1.3 μm . La dispersion de la vitesse de groupe est également indiquée pour les deux épaisseurs de cristal pour $\lambda=1.3$ μm .

Un autre aspect que nous avons pris en compte dans le choix du matériau est la dispersion de vitesse de groupe (GVD). Comme le montre le tableau 4.2, la GVD n'excède pas 200 fs² pour les lames préparées. Ainsi, aucun allongement significatif de l'impulsion de 130 fs n'est prévisible. Ce point a également été vérifié par mesures d'autocorrélation.

En résumé, il est possible de générer deux impulsions séparées temporellement d'environ 300 fs ou 700 fs pour une épaisseur du cristal respective de 400 μm ou 1 mm. La présence du cristal ne change pas les caractéristiques temporelles et spatiales de l'impulsion par rapport à celles obtenues en sortie d'OPA (voir section 2.1.3.1).

4.3.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental en transmission est à nouveau similaire à celui décrit dans la section 2.2. Lors des expériences double-impulsion, la longueur d'onde est fixée à 1.3 μm . Comme le montre la figure 4.8, une combinaison d'une lame demi-onde et d'un polariseur rectiligne permet de faire varier l'énergie laser des impulsions incidentes sur le cristal. Une seconde lame demi-onde est placée à l'arrière du polariseur pour ajuster l'angle de polarisation de l'impulsion incidente sur le cristal permettant ainsi de faire varier l'énergie relative entre les deux impulsions à la sortie du cristal. Le cristal YVO_4 est introduit avant l'objectif de focalisation. La pré-impulsion générée par le cristal possède une polarisation verticale (perpendiculaire à l'axe optique du cristal) et l'impulsion principale (seconde impulsion) possède une polarisation horizontale (voir figure 4.6).

Un polariseur à forte tolérance angulaire ($\pm 20^\circ$) est placé à l'entrée de la sphère intégrante (voir figure 4.8) et permet de mesurer la transmission de la pré-impulsion ou de l'impulsion principale lors d'une acquisition en orientant respectivement la direction du polariseur verticalement ou horizontalement. Ainsi les transmissions de ces deux impulsions à travers le cristal et à travers l'échantillon testé sont mesurées séparément.

1. Cette différence permet de tester les prédictions théoriques sans être sensible à un autre élément optique du dispositif. En réalité, un décalage systématique de 100 fs est trouvé entre la mesure et la théorie du retard à 800 nm probablement dû à la présence du polariseur biréfringent placé à l'entrée de l'autocorrélateur.

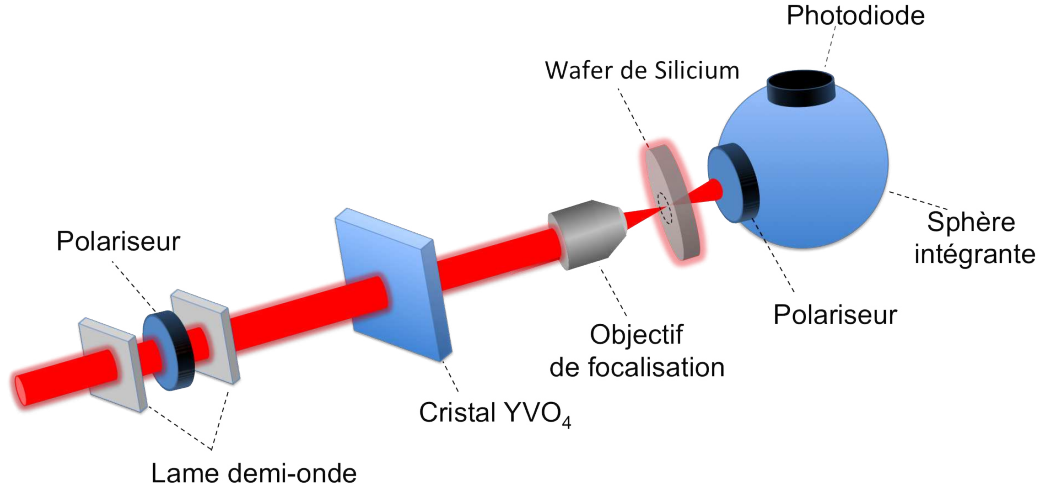


FIGURE 4.8 – Dispositif expérimental en transmission pour l'analyse de la réponse nonlinéaire en présence d'électrons libres introduits par une pré-impulsion.

Il convient ici de noter que la différence d'indice 'vue' par les impulsions (n_e et n_0) n'induit pas uniquement un retard temporel mais également des pertes par réflexions différentes aux interfaces ($T_0 \neq T_e$). Ce point peut être illustré par le dispositif expérimental complet en mesurant la transmission des deux impulsions à travers de cristal en régime de faible intensité (faisceau non focalisé). La transmission totale des deux impulsions en fonction de l'angle d'orientation θ_d de la seconde lame demi-onde (angle entre la polarisation incidente et l'axe optique cristal) est reportée sur la figure 4.9. Les résultats expérimentaux sont comparés avec l'expression (4.8) en considérant $\theta = 2\theta_d$ (voir pointillé). L'accord des résultats et en particulier sur les maximums $T_0 = 0.81$ et $T_e = 0.76$ témoigne bien des indices de réfraction $n_0 = 1.95$ et $n_e = 2.15$ 'vus' par les deux impulsions.

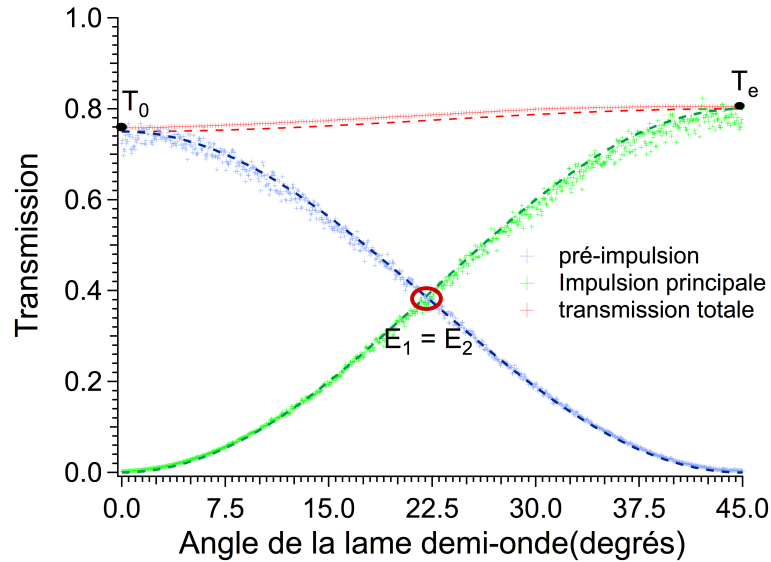


FIGURE 4.9 – Transmission théorique et mesurée en régime faible intensité à travers le cristal YVO₄ de la pré-impulsion et de l'impulsion principale.

Avec cette caractérisation (voir figure 4.9), on remarque qu'il convient alors d'ajus-

ter finement l'angle du cristal (au voisinage de $\theta_d \sim 22.5$ deg.) pour obtenir un même taux de transmission pour les deux impulsions. En sortie du cristal, les deux impulsions possèdent alors la même énergie ($E_1 = E_2$). Lorsque l'énergie des deux impulsions est supérieure au seuil d'ionisation nonlinéaire, les électrons libres générés par la pré-impulsion interagissent avec l'impulsion principale car le délai Δt entre les deux impulsions est largement inférieur à la durée de vie des porteurs libres photogénérés τ_e dans le silicium (avec $\tau_e(\text{Si}) > \text{ps}$) [110, 111].

Avant chaque début d'expérience, un polariseur rectiligne de direction verticale ou horizontale placé à l'arrière du cristal est utilisé afin de sélectionner uniquement la pré-impulsion ou l'impulsion principale respectivement. Ainsi, nous vérifions que les impulsions individuelles engendrent des réponses nonlinéaires identiques. Ce résultat confirme notamment que la direction de polarisation des impulsions n'influence pas l'absorption nonlinéaire de l'impulsion dans le matériau. Lors des expériences double-impulsion, un changement de la réponse nonlinéaire de l'impulsion principale est donc associé à son interaction avec les électrons libres de la pré-impulsion.

4.3.2 Résultats expérimentaux en irradiation double-impulsion

4.3.2.1 Exaltation de transmission du silicium par pré-ionisation

Une première expérience de type Z-Scan est réalisée sur un échantillon de silicium faiblement dopé ($N_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) et un objectif de focalisation d'ouverture numérique de 0.3. Les résultats sont présentés sur la figure 4.10. Les mesures de transmission de la pré-impulsion et de l'impulsion principale ont été superposées sur le même graphique. L'expérience est répétée pour deux énergies lasers : 3 nJ et 20 nJ, chacune supérieure au seuil d'ionisation nonlinéaire du silicium. L'énergie laser correspond ici à l'énergie de la pré-impulsion arrivant sur l'échantillon identique à l'énergie de l'impulsion principale.

Pour une faible énergie laser d'environ 3 nJ, les pertes en transmission des deux im-

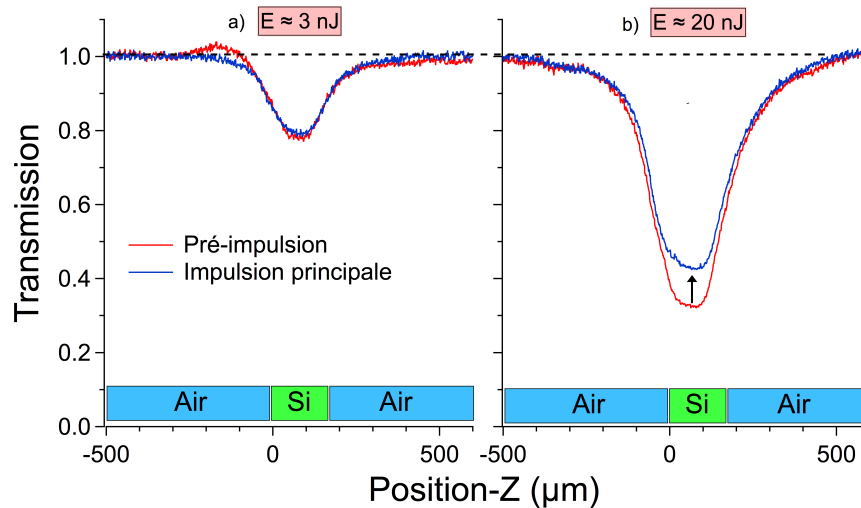


FIGURE 4.10 – Mesures Z-Scan réalisées sur un échantillon de silicium faiblement dopé ($N_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) pour une énergie laser de la pré-impulsion et de l'impulsion principale identique de (a) 3 nJ et (b) 20 nJ ($\lambda = 1.3 \text{ } \mu\text{m}$, $\tau = 130 \text{ fs}$). L'épaisseur du cristal YVO_4 est de 0.4 mm ($\Delta t \approx 300 \text{ fs}$).

pulsions sont identiques lorsque le point focal interagit avec le matériau. Le maximum de l'absorption est d'environ 20% dans le matériau. Dans ce cas, il peut être supposé que la densité d'électrons libres générée par la pré-impulsion induite par ionisation nonlinéaire est suffisamment faible pour ne pas changer la réponse d'absorption pour la seconde impulsion. Ce résultat est similaire à celui des expériences menées sur silicium dopé pour des densités de dopants $N_e \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ceci offre alors une indication sur le niveau d'excitation atteint par la pré-impulsion à ce niveau d'intensité.

Pour une énergie laser d'environ 20 nJ, les pertes en transmission des deux impulsions observées lorsque le point focal interagit avec le matériau sont plus importantes que pour une énergie de 3 nJ. Les pertes de la pré-impulsion dépasse 60%. On remarque que les réponses avec les deux impulsions sont différentes. Il reste cependant surprenant d'observer que les pertes en transmission de l'impulsion principale sont plus faibles que les pertes en transmission de la pré-impulsion. Il a été constaté que le même résultat est obtenu pour les deux délais temporels entre les deux impulsions (Δt) de 300 fs et de 700 fs. En d'autres termes, la densité de porteurs libres injectés par la pré-impulsion aide à mieux transmettre la seconde impulsion (impulsion principale). Le résultat obtenu dans ces conditions expérimentales est plutôt surprenant car il est plus courant d'attendre une réponse inverse dans la mesure où les porteurs libres s'accompagnent naturellement d'absorption par Bremsstrahlung inverse et d'une possible multiplication par avalanche électronique. Par exemple, c'est ce qui est largement observé dans les interactions avec les diélectriques [27, 112]. Ce résultat représente donc une nouvelle différence notable entre le régime de cette étude dans les semiconducteurs et les interactions femtosecondes dans les diélectriques à la longueur d'onde fondamentale des lasers femtosecondes.

4.3.2.2 Comparaison Si-SiO₂

Pour mieux comprendre ce comportement, nous le comparons à la réponse de la silice (a-SiO₂) sur la figure 4.11. La même expérience Z-Scan (à la même longueur d'onde de 1.3 μm et NA=0.3) a été réalisée sur un échantillon de a-SiO₂ et sur un échantillon de

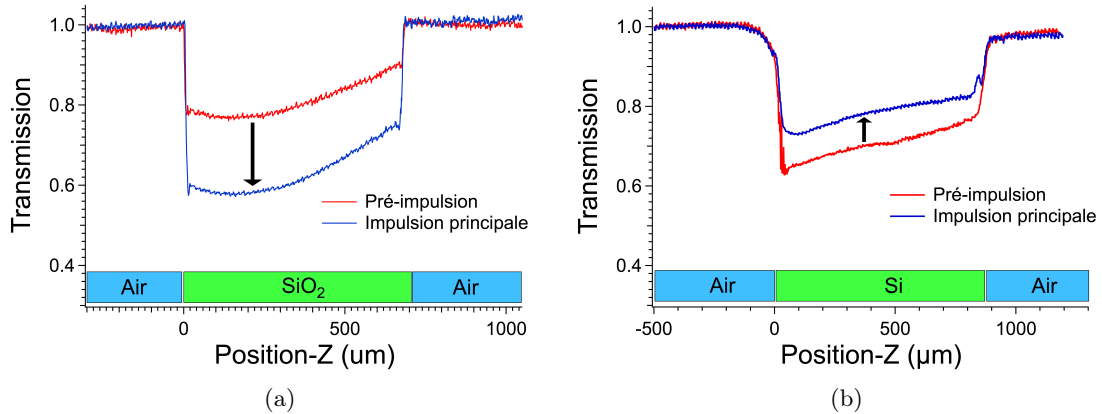


FIGURE 4.11 – Mesures Z-scan réalisées en double-impulsion (a) sur un échantillon de a-SiO₂ et (b) sur un échantillon de Si intrinsèque ($\lambda=1.3 \mu\text{m}$, $\tau = 130 \text{ fs}$). L'énergie laser des deux impulsions est identique. Elle est de 477 nJ pour le a-SiO₂ et 7 nJ pour Si. L'épaisseur du cristal YVO₄ est de 1 mm.

Si intrinsèque. Deux énergies lasers largement supérieures au seuil d'ionisation nonlinéaire des deux matériaux sont testées (477 nJ pour a-SiO₂ et 7 nJ pour Si) de manière à supposer une densité d'électrons libres générée par la pré-impulsion relativement importante dans les deux cas (bien qu'elle soit difficile à quantifier précisément à ce stade). Pour la comparaison, notre critère est le niveau d'absorption qui est compris entre 20 et 40% dans les deux cas présentés.

Dans le cas du Si, les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus pour l'échantillon faiblement dopé à savoir que les pertes en transmission de l'impulsion principale sont moins importantes que les pertes en transmission de la pré-impulsion. Dans le cas du a-SiO₂, les pertes en transmission de l'impulsion principale sont plus importantes que les pertes en transmission de la pré-impulsion. Ce résultat est très similaire aux résultats d'expériences pompe-sonde réalisées à une longueur d'onde de 800 nm sur le même matériau et attribués au déclenchement de l'avalanche par pré-ionisation du matériau [27, 112].

4.3.2.3 Condition optimale pour l'interaction locale dans le silicium

Une différence majeure entre l'interaction à l'intérieur du a-SiO₂ et du Si est le confinement des interactions. Il convient ici de rappeler qu'à la longueur d'onde de 1.3 μm , l'ordre multiphotonique de l'interaction est 2 pour Si et 10 pour a-SiO₂. Le degré de confinement des deux interactions n'est donc probablement pas comparable. La comparaison de la raideur des transitions aux interfaces pour ces deux matériaux sur la figure 4.11 indique assez bien cette problématique.

Pour évaluer si l'origine de la différence de comportement est liée à cet aspect, nous avons réalisé des mesures Z-Scan sur un échantillon de Si intrinsèque avec un objectif de focalisation de plus forte ouverture numérique ($NA = 0.45$) permettant un plus grand niveau de confinement de l'interaction dans le silicium. Cet objectif possède également l'avantage de permettre la correction des aberrations sphériques à une profondeur de focalisation fixe et donc d'assurer l'optimisation de l'interaction dans le volume pour ce fort niveau de confinement. L'énergie est à nouveau identique pour la pré-impulsion et l'impulsion principale. Elle est fixée à 14 nJ.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.12 en fonction du réglage de correction pour les aberrations sphériques. Pour chaque courbe, la position correspondant à un faisceau corrigé est montrée par une flèche. Il convient alors d'analyser uniquement le résultat à cette position et d'ignorer le reste de la courbe qui correspond à un faisceau non maîtrisé (non corrigé). Pour les positions corrigées dans le volume ($Z = 0.6$ et 1.2 mm) présentées sur les figures 4.12(b) et 4.12(c), on remarque que le comportement établi pour le SiO₂ est retrouvé, à savoir un excès d'absorption pour l'impulsion principale déclenché par la pré-impulsion. Seule la réponse pour une focalisation corrigée en surface ($Z=0$) témoigne d'une exaltation de transmission initiée par pré-ionisation (figure 4.12(a)). On peut donc conclure que l'exaltation de transmission sur silicium témoigne d'un effet de surface. Lorsque l'interaction est strictement confinée dans le volume, on retrouve bien un dépôt d'énergie supplémentaire gouverné par la présence d'un plasma de forte densité induit par la pré-impulsion. Dans les conditions testées, une ouverture numérique de 0.45 et une correction pour travailler en profondeur a été nécessaire pour obtenir une interaction suffisamment confinée pour se séparer des effets aux interfaces. Nous avons déjà mis en évidence l'importance de corriger les aberrations sphériques pour des interactions maîtrisées dans le silicium (section 2.4.1).

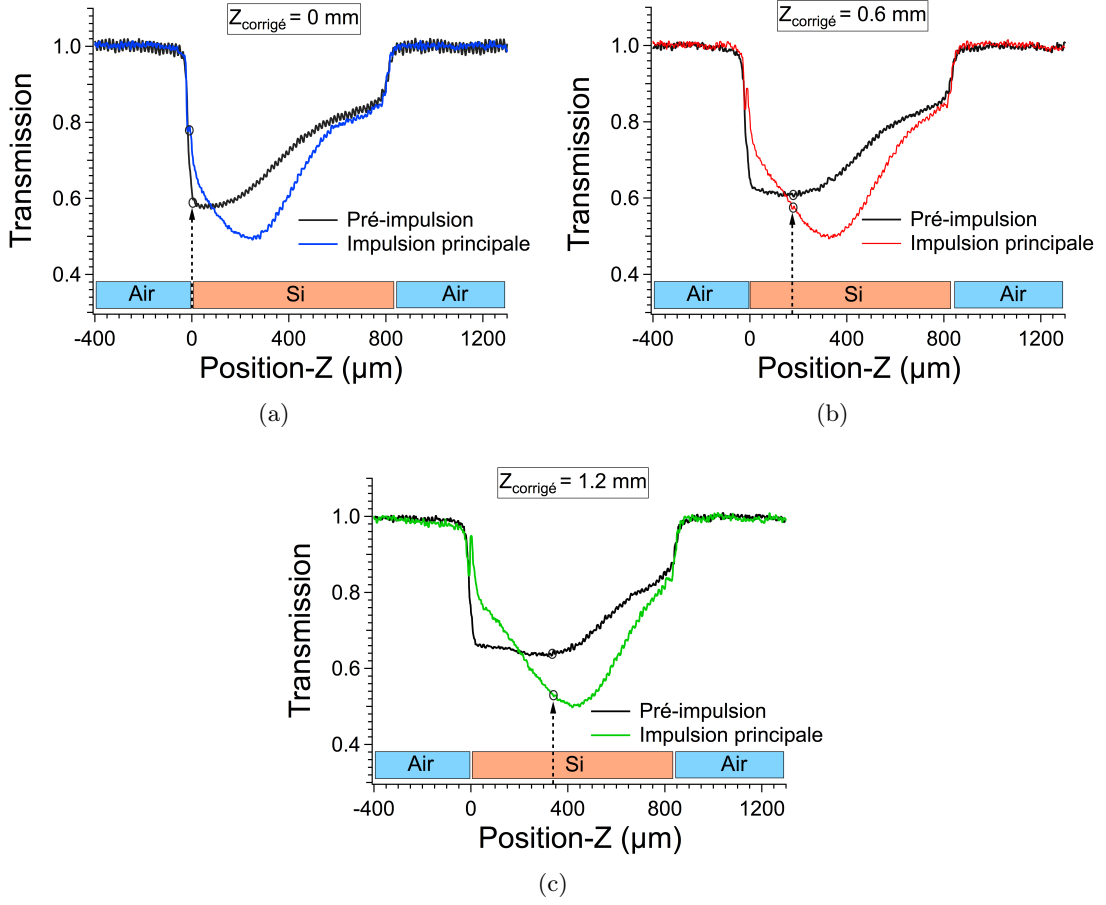


FIGURE 4.12 – Mesures Z -scan réalisées en double-impulsion sur un échantillon de Si intrinsèque avec un objectif d’ouverture numérique de 0.45 corrigé pour les aberrations sphériques pour une profondeur de focalisation fixe de (a) $Z=0$ mm (surface du matériau), (b) $Z=0.6$ mm et (c) $Z=1.2$ mm ($\lambda=1.3$ μm , $\tau = 130$ fs, $E_{las} = 16$ nJ). L’épaisseur du cristal est de 0.4 mm.

4.3.3 Interprétation et discussions

A ce stade, il est établi que le confinement des interactions dans le silicium est bien moins prononcé que pour les interactions d’ordres élevées dans les diélectriques. Lorsque le niveau de confinement n’est pas assuré, nous avons observé une exaltation de la transmission induite par pré-ionisation dans le silicium. Une hypothèse d’explication pour cet effet serait la délocalisation de la seconde impulsion par le plasma induit abaissant ainsi l’intensité et empêchant un dépôt d’énergie efficace dans le matériau [113]. Bien que nous ne soyons pas en mesure d’exclure cette hypothèse, les résultats de la figure 4.12 tendent néanmoins à montrer que cette observation repose plutôt sur un effet de surface. La réflectivité du silicium étant très élevée, il est clair que si une densité de porteurs significative est générée en surface, la réflectivité globale de l’échantillon sera abaissée due à une baisse de la permittivité (voir équation(4.2)) et la transmission augmentera. Dans les expériences, nous avons observé une augmentation de la transmission de $\simeq 10\%$ par pré-ionisation. Ce résultat correspondrait à une réflectivité du Si qui passerait de 0.3 à 0.26 qu’il est difficile de relier à une valeur de densité de porteurs réaliste générés à la surface du matériau sans une modélisation complexe de l’interaction. Nous n’avons pas observé cet effet dans les diélectriques mais il est important de noter que la réflectivité des échantillons est initialement

négligeable rendant impossible de visualiser cet effet même si une densité importante était créée à la surface de ces matériaux. De plus, le confinement est plus facilement assuré par la forte nonlinéarité des interactions dans les diélectriques (l'ordre multiphotonique étant largement plus élevé).

L'avantage de l'expérience en double-impulsion est qu'elle permet d'étudier la réponse des matériaux et l'avalanche avec une densité de porteurs libres qui est variée continûment. La densité est directement contrôlée par l'énergie de la pré-impulsion. Les densités d'excitation peuvent également être testées à des niveaux bien supérieurs à ceux obtenus par dopage du silicium. En double-impulsion, le plasma n'est créé que dans la zone d'interaction assurant la transparence du reste de l'échantillon. Par comparaison avec les résultats sur le niveau de déclenchement d'absorption nonlinéaire sur les échantillons de silicium dopé, nous avons confirmé qu'une densité inférieure à 10^{18} cm^{-3} de porteurs libres (supposé atteinte pour de faibles niveaux d'absorption) n'influe pas sur le résultat des interactions dans le silicium. Au-delà d'une certaine densité, uniquement atteinte en utilisant une pré-impulsion suffisamment énergétique, nous avons observé une augmentation significative de l'absorption de la seconde impulsion lorsque le confinement des interactions des deux impulsions est assuré. Une étude quantitative plus précise nécessiterait un modèle ou des expériences complémentaires visant à évaluer la densité de porteurs générée par la première impulsion. Ceci permettrait d'associer précisément l'absorption par le plasma et le déclenchement de l'avalanche à une densité seuil de plasma.

Le concept d'un déclenchement de dépôt d'énergie par une pré-impulsion n'est pas nouveau. Il a été montré pour les diélectriques et il est évoqué comme une approche possible permettant d'exalter le niveau d'excitation en conservant la résolution spatiale [112]. Nos résultats montrent que ce concept reste applicable au silicium à la longueur d'onde $1.3 \mu\text{m}$ avec une pré-ionisation de densité supérieure à 10^{18} cm^{-3} et un fort niveau de confinement des interactions. Nous verrons que les semiconducteurs ont la spécificité de se révéler extrêmement résistant au claquage optique. La double-impulsion n'a pas été mise en place pour les aspects 'modifications des matériaux' de cette thèse (voir chapitre 5) mais ces résultats indiquent qu'elle reste une voie possible pour aider à atteindre le claquage des semiconducteurs.

Chapitre 5

Limitation du claquage optique dans les matériaux semiconducteurs

Sommaire

5.1	Analyse des modifications du silicium par laser femtoseconde accordable dans le proche infrarouge	92
5.1.1	Modifications induites sur le silicium par des impulsions individuelles : surface et volume	92
5.1.2	Tentatives d'écriture laser transverse dans le volume de Si	98
5.2	Suivi de modifications tir à tir par mesures de transmission du faisceau laser	103
5.2.1	Description des expériences	105
5.2.2	Réponse des matériaux diélectriques	105
5.2.3	Limitation à la modification des semiconducteurs	107
5.3	Résumé et conclusion générale	108

Dans ce chapitre, nous portons une attention particulière aux régimes de plus hautes intensités que celles étudiées dans les chapitres précédents. L’objet de cette étude porte sur les modifications irréversibles initiées par mécanismes d’ionisation nonlinéaire à l’intérieur des matériaux transparents. L’écriture locale de modifications par laser femtoseconde est à l’origine de nombreuses applications dans les matériaux diélectriques [114, 115, 116, 117]. Nous abordons ici les spécificités associées à notre domaine de longueur d’onde. Nous nous concentrons également sur l’analyse du silicium irradié de manière à traiter la question de l’extension des technologies d’écriture laser aux semiconducteurs.

5.1 Analyse des modifications du silicium par laser femtoseconde accordable dans le proche infrarouge

5.1.1 Modifications induites sur le silicium par des impulsions individuelles : surface et volume

5.1.1.1 Méthode expérimentale

Une méthode d’écriture de matrice de type *Z-Scan* est utilisée afin d’inscrire des modifications à la surface et dans le volume du silicium dans une même expérience. Les impulsions sont focalisées fortement sur l’échantillon ($NA \geq 0.3$). Pour ces expériences, la durée d’impulsion est de 130 fs mesurée à l’aide du système décrit dans la section 2.1.3.1. Un shutter mécanique synchronisé avec le système laser est placé sur la trajectoire du faisceau pour sélectionner des impulsions uniques. Les impulsions sont séparées d’environ une seconde de façon à permettre de modifier les paramètres de l’expérience (énergie laser et position) entre chaque tir par une procédure automatisée. Entre chaque tir laser, les conditions de l’expérience sont changées et la position (X, Y, Z) de l’échantillon est répertoriée pour permettre l’analyse des impacts.

Entre chaque impulsion, une translation dX de la platine motorisée d’axe X est effectuée permettant que chaque impulsion interagisse avec une zone propre du matériau. À l’aide d’une lame demi-onde motorisée placée devant un polariseur, l’énergie laser est également diminuée d’une valeur dE pour chaque translation dX . Lorsque la gamme d’énergie laser d’intérêt est balayée, la platine X et l’énergie laser sont réinitialisées et une translation dY et dZ des platines motorisées Y et Z est effectuée. Ainsi, plusieurs lignes composées chacune d’impacts à des énergies dégressives sont inscrites pour des profondeurs de focalisation Z différentes. Un exemple de matrice inscrite à 800 nm sur le silicium par cette procédure est montré sur la figure 5.1. Sur cet exemple, $dX = dY = 10 \mu\text{m}$, $dZ = 4 \mu\text{m}$ et $d\theta = 3$ degrés (variation de l’angle d’orientation de la lame demi-onde). Pour chaque colonne, la valeur de dE est déduite à partir de $d\theta$ en utilisant la loi de Malus. Cette méthode est couramment utilisée dans les études d’interaction laser-matière [118, 119, 120]. Comme nous le verrons, elle permet notamment de définir l’énergie seuil de modification à la surface des matériaux.

Une fois les expériences de modification effectuées, nous devons nous accorder sur une technique d’observation. D’une manière générale, plusieurs méthodes sont employées selon le type de modifications obtenues telles que des techniques de microscopie [121, 118], de spectroscopie [122] ou d’interférométrie [113]. Dans notre étude, nous nous concentrons sur un régime correspondant à des modifications structurales de taille de l’ordre du micromètre. Dans le cas des diélectriques, l’analyse *ex-situ* des échantillons par microscopie optique dans le domaine du visible reste la méthode la plus simple et la plus couramment utilisée pour observer ces modifications. Dans notre cas, cette méthode peut être utilisée pour observer

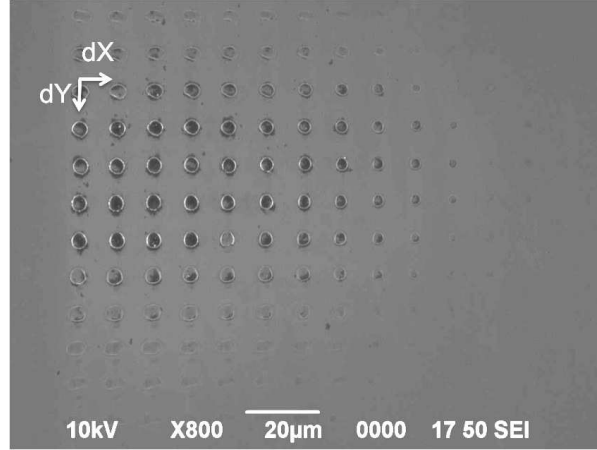


FIGURE 5.1 – Observation au M.E.B de matrice en simple tir sur un échantillon de silicium faiblement dopé ($N_e=10^{13} \text{ cm}^{-3}$) à une longueur d’onde de 800 nm. L’ouverture numérique de l’objectif est de 0.3. L’énergie maximum est de 135 nJ et la variation de l’énergie laser dE entre chaque tir horizontal ($dX = 10\mu\text{m}$) est d’environ 10 nJ. La translation de la tache focale selon l’axe optique (dZ) est de $4 \mu\text{m}$ entre chaque ligne horizontale accompagnée d’une translation $dY=10 \mu\text{m}$.

les modifications obtenues à la surface du silicium. Cependant, l’étude des modifications dans le volume du silicium nécessite des systèmes spécifiques (caméra, lampe et optiques) adaptés dans le domaine infrarouge (le silicium étant opaque pour les longueurs d’onde visibles). Pour ce projet, le LP3 s’est équipé d’un microscope en transmission optimisé pour une observation à la longueur d’onde de $1.3 \mu\text{m}$. Le système se compose d’un microscope Olympus BX61WI-IR motorisé équipé d’une caméra InGas Xenics (modèle XEVA). Il a été utilisé pour observer les impacts lorsque le point focal est à l’intérieur du silicium mais n’a pas permis de visualiser de modifications autres que celles en surface. Nous discuterons dans la suite du chapitre la difficulté à générer et à révéler des modifications micrométriques confinées dans le volume.

A partir de l’écriture des matrices, notre travail s’appuie donc principalement sur de l’analyse de surface par microscopie optique (Zeiss, AxioTech-R) mais également par microscopie électronique à balayage¹ (JEOL, JSM-6390) et par microscopie à force atomique (PSIA, XE-100).

5.1.1.2 Analyse des surfaces irradiées et discussions

Comme évoqué, l’analyse des impacts dans le volume du silicium est particulièrement complexe. Ainsi, avant de discuter ces aspects, il est intéressant d’étudier les interactions en surface de manière à évaluer si il existe des spécificités évidentes des régimes de modification propres à la longueur d’onde. Plusieurs ouvertures numériques d’objectif sont utilisées ($NA=0.3$ et 0.45 voir section 2.2.1.3 pour plus de détails) et l’énergie des impulsions sur cible est variée de quelques dizaines de nanojoules à quelques microjoules. Les expériences sont menées sur les substrats de silicium dopé de type N identiques à ceux décrit dans le chapitre 4 (voir tableau 4.1). Ceci nous permet d’étudier le rôle du dopage sur les modifications induites.

Pour comparaison, les expériences sont systématiquement menées à 800 nm et $1.3 \mu\text{m}$. L’écriture de matrice telle que celle de la figure 5.1 permet d’évaluer le seuil de modification

1. Nous utilisons l’abréviation MEB dans la suite du manuscrit

et les différents types de modifications en surface pour ces deux longueurs d'onde. En effet, pour chaque matrice, la ligne horizontale où le nombre d'impacts observés est le plus élevé correspond à l'interaction du point focal avec la surface du matériau (à Δz près). En analysant cette ligne, nous pouvons alors définir un seuil de modification. Dans notre contexte, nous définissons arbitrairement l'énergie seuil de modification comme l'énergie nécessaire pour engendrer une modification visible par microscopie (optique ou M.E.B.). Cette énergie seuil E_{seuil} est alors convertie en fluence seuil F_{seuil} avec la relation $F_{seuil} = 2E_{seuil}/\pi w_0^2$ où w_0 est le *waist* à la longueur d'onde considérée. L'incertitude sur la mesure de l'énergie seuil est directement associée au pas dE entre les impacts réalisés. Une mesure plus rigoureuse nécessiterait un critère de modification plus élaboré et des mesures statistiques mais l'objectif ici est principalement d'estimer la variation relative des seuils avec la longueur d'onde. Nous nous attachons donc simplement à utiliser la même procédure pour toutes les estimations.

- Comparaison des seuils de modification aux longueurs d'onde de 800 nm et 1.3 μm : Comme le montre la figure 5.1, la surface du silicium est très clairement modifiée par l'interaction des impulsions avec le matériau à la longueur d'onde de 800 nm. Bien entendu, les modifications observées dépendent de l'énergie laser et de la position Z du point focal. A cette longueur d'onde, l'absorption à un photon joue un rôle prédominant ($E_\gamma(800\text{nm}) \sim 1.55 \text{ eV} > E_{gap}(\text{Si}) \sim 1.1 \text{ eV}$) bien que certaines études mettent en évidence la signature d'une absorption à 2-photons aux intensités nécessaires à la modification des surfaces [9, 10]. Pour un objectif d'ouverture numérique de 0.3 et une énergie de 135 nJ (première ligne verticale de la figure 5.1), lorsque le point focal est situé à une distance Z supérieure à 25 μm en amont ou en aval de la surface, la fluence atteinte à la surface du matériau n'est pas suffisante pour engendrer des modifications. Plus l'énergie des impulsions diminue, plus cette distance diminue. Cette observation traduit notamment que le résultat de l'interaction est situé dans le volume focal. Ainsi plus l'énergie diminue, plus la zone d'interaction et la distance Z pour laquelle on retrouve des modifications diminuent.

Comme le montre la figure 5.2(a)-2, lorsque les impulsions sont focalisées à la surface du matériau (ligne horizontale comportant le plus impacts visibles), les premières modifications sont identifiables au M.E.B. à une énergie d'impulsion $E=8.2 \text{ nJ}$ sur un échantillon de silicium faiblement dopé ($N_e=10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Au niveau d'énergie inférieur testé (5.6 nJ), aucune modification n'est clairement identifiable. Ces observations nous mènent à une estimation du seuil de modification à 800 nm : $F_{seuil} = 155(\pm 35) \text{ mJ cm}^{-2}$. La figure 5.2(b) correspond à une expérience identique menée sur nos échantillons les plus fortement dopés ($N_e=10^{19} \text{ cm}^{-3}$). La comparaison des figures 5.2(a)-2 et 5.2(b)-4 montre également que le seuil n'est pas sensible à la densité de dopant du silicium. A ce stade, on notera également que les modifications observées pour une énergie trois fois supérieure au seuil de modification ($\approx 30 \text{ nJ}$) sont strictement identiques pour ces deux échantillons de niveau de dopage très différents (figures 5.2-1 et 5.2-3).

Les mêmes expériences ont été reproduites à la longueur d'onde de 1.3 μm sur deux échantillons de silicium : l'un est faiblement dopé ($N_e=10^{13} \text{ cm}^{-3}$) et l'autre fortement dopé ($N_e=10^{18} \text{ cm}^{-3}$). A cette longueur d'onde et pour ces densités de dopants, l'absorption à 2-photons est dominante. Nous ne comparons pas les résultats à ceux obtenus pour une densité de dopants de 10^{19} cm^{-3} car nous avons vu que l'absorption des impulsions est accompagnée d'une absorption significative par les électrons libres (Bremsstrahlung inverse) introduits par dopage. Comme pour les expériences à 800 nm, les matrices d'impacts obtenues traduisent que l'interaction est confinée dans le volume focal. Ainsi, les impacts en surface disparaissent lorsque le point focal s'éloigne de la surface (Δz) ou lorsque l'énergie laser est abaissée. La figure 5.3 montre les impacts de la matrice permettant d'estimer le

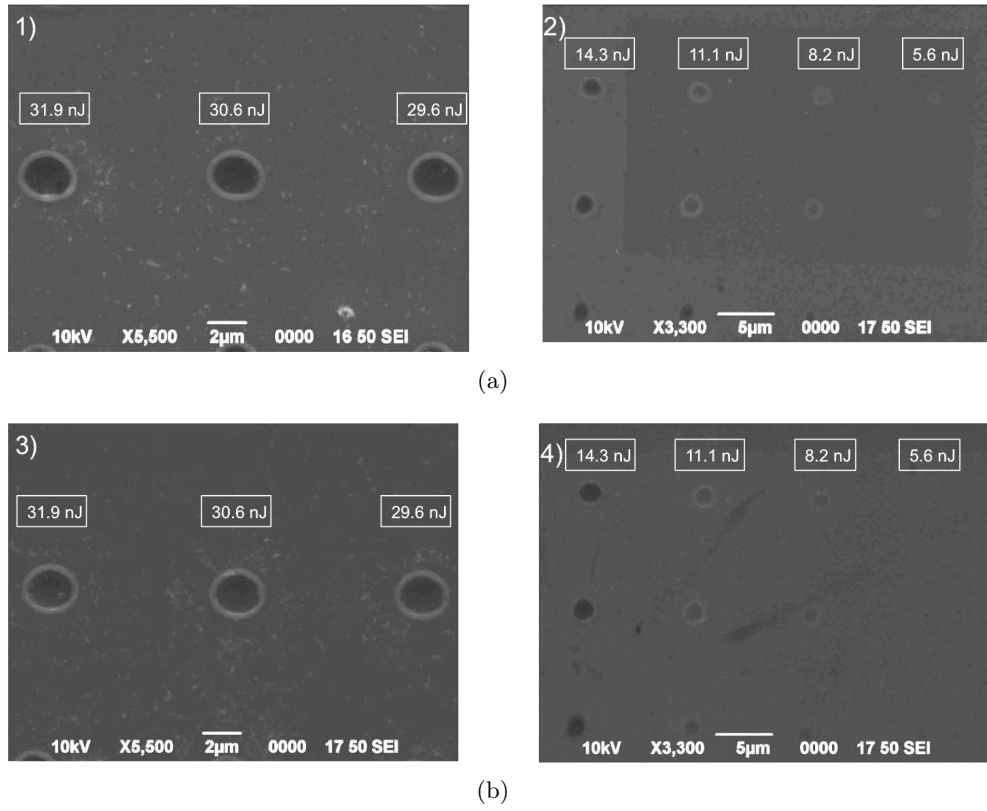


FIGURE 5.2 – Observation au M.E.B de modification obtenues en surface en simple tir par méthode Z-Scan pour différentes énergies lasers sur un échantillon (a) faiblement dopé ($N_e=10^{13} \text{ cm}^{-3}$) et (b) fortement dopé ($N_e=10^{19} \text{ cm}^{-3}$) avec $\lambda=800 \text{ nm}$, $NA= 0.3$ et $\tau=130 \text{ fs}$.

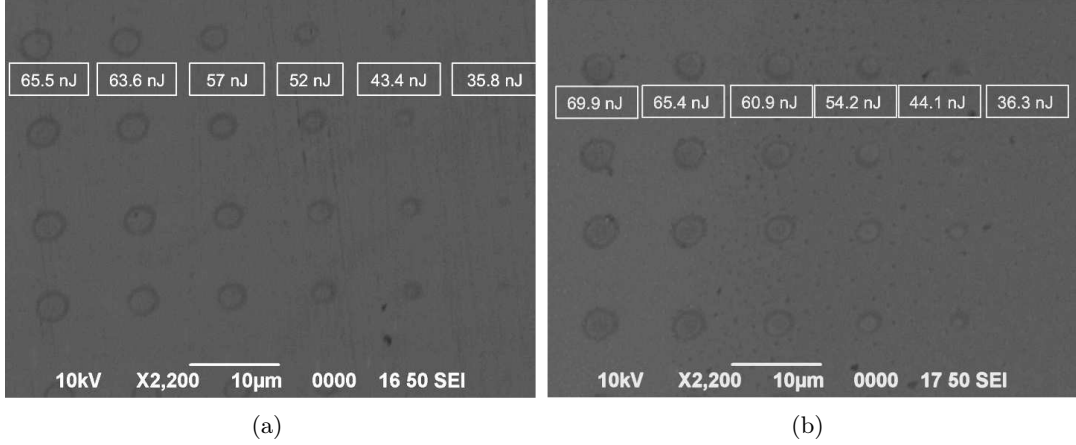


FIGURE 5.3 – Observation M.E.B. de modifications obtenues en surface en simple tir pour différentes énergies lasers sur un échantillon (a) faiblement dopé ($N_e=10^{13} \text{ cm}^{-3}$) et (b) fortement dopé ($N_e=10^{18} \text{ cm}^{-3}$) avec $\lambda=1.3 \text{ }\mu\text{m}$, $NA=0.3$ et $\tau=130 \text{ fs}$.

seuil de modification en surface. On note que pour les deux dopages, une modification est détectée lors du passage de l'énergie de $36(\pm 0.3) \text{ nJ}$ à $43.7(\pm 0.4) \text{ nJ}$. Ceci correspond à une fluence seuil de modification $F_{seuil} = 363(\pm 35) \text{ mJ.cm}^{-2}$ soit environ deux fois supérieure à celle mesurée à 800 nm dans les mêmes conditions.

En résumé, des seuils en fluence de $155(\pm 35) \text{ mJ cm}^{-2}$ et de $363(\pm 35) \text{ mJ.cm}^{-2}$ sont estimés pour des longueurs d'onde respectives de 800 nm et $1.3 \text{ }\mu\text{m}$ pour un objectif d'ouverture numérique de 0.3 et ceci indépendamment de la densité de dopants. Des valeurs de seuil identiques (en fluence) ont également été obtenues pour un objectif d'ouverture numérique 0.45 . A la longueur d'onde de $1.3 \text{ }\mu\text{m}$, la modification des matériaux se situe à un niveau d'intensité $I=2.6 (\pm 0.3) \text{ TW.cm}^{-2}$ bien supérieur à celui correspondant à l'apparition de l'absorption nonlinéaire ($I \approx 10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$). Cependant, il est intéressant de constater l'indépendance par rapport au dopage et la dépendance par rapport à la longueur d'onde des seuils de modification qui sont compatibles avec une interaction gouvernée par des processus multiphotoniques.

- Types de modifications observées et comparaison avec la littérature : De nombreuses études ont été effectuées sur les modifications induites par impulsion femtoseconde à la surface du silicium. Elles portent notamment sur l'influence de la durée d'impulsion, l'énergie laser, le nombre de tirs appliqués ou la longueur d'onde sur les modifications engendrées [123, 124, 125, 126, 127]. Ces modifications trouvent de nombreux intérêts pour développer des applications dans le domaine de l'industrie de la microélectronique [128, 129, 130] ou photovoltaïque [131, 132, 133].

La fluence seuil de modification en simple tir obtenue à une longueur d'onde de 800 nm dans nos expériences ($F_{seuil} = 155(\pm 35) \text{ mJ cm}^{-2}$) est similaire à celles trouvées dans la littérature [123, 134]. A notre connaissance, aucune étude des modifications en surface n'a été réalisée pour la longueur d'onde de $1.3 \text{ }\mu\text{m}$ et une durée d'impulsion aussi faible que 110 fs . Une étude montre cependant un seuil de modification variant entre 0.1 et 0.3 J/cm^2 pour une variation de longueurs d'onde comprise entre 1.5 et $2.2 \text{ }\mu\text{m}$ avec des impulsions de l'ordre de la picoseconde [135]. Par notre étude, nous confirmons la dépendance du seuil de modification en fonction de la longueur d'onde en régime femtoseconde. Nos observations confirment également l'indépendance par rapport au niveau de dopage des modifications

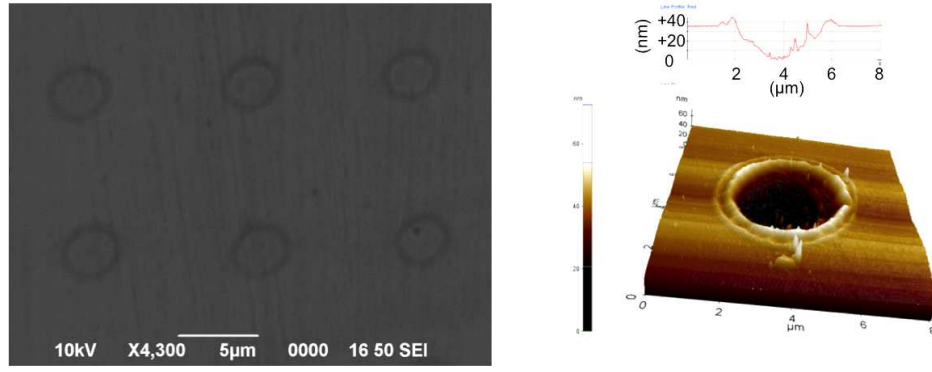


FIGURE 5.4 – Observation MEB (gauche) et AFM (droite) des modifications obtenues avec une impulsion à la surface d'un échantillon de silicium faiblement dopé ($N_e=10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Les conditions expérimentales sont : $NA=0.3$, $\lambda=1.3 \text{ }\mu\text{m}$, $\tau=130 \text{ fs}$ et $E=80 \text{ nJ}$.

obtenues en surface du silicium [136, 137]. Une autre conclusion importante reste que les mêmes régimes de modification structurale en surface du silicium que ceux observés à 800 nm , s'observe à une longueur d'onde de $1.3 \text{ }\mu\text{m}$ (à des niveaux d'énergie différents).

La figure 5.4 montre la caractérisation MEB et AFM d'un cratère formé en surface du silicium après l'irradiation en simple tir à $1.3 \text{ }\mu\text{m}$. Nous observons qu'à une énergie correspondant à environ 2 fois le seuil de modification (80 nJ à $1.3 \text{ }\mu\text{m}$), la modification obtenue prend la forme d'un cratère ablaté sur une profondeur inférieure à 50 nm (figure 5.4 droite).

En régime multi-tirs, il est communément observé à 800 nm que les modifications présentent des défauts morphologiques se développant progressivement en structures périodiques avec une augmentation de l'énergie [123, 127]. La figure 5.5 montre la formation de ces structures obtenues à la longueur d'onde de $1.3 \text{ }\mu\text{m}$. De manière générale, la modification évolue progressivement vers des '*ripples*' (figure 5.5(a)) puis des structures colonnaires

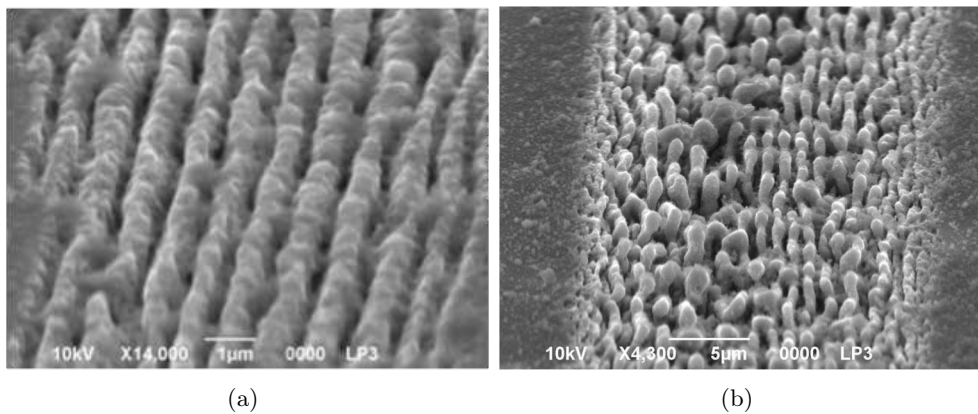


FIGURE 5.5 – Structures périodiques observées à la surface du silicium lors d'expériences d'écriture transverse en multi-tirs. Le point focal est situé pour différentes profondeurs de focalisation proche de la surface du matériau ($Z < 60 \text{ }\mu\text{m}$) correspondant à différentes fluences laser à la surface du matériau estimée à (a) 1.8 J.cm^{-2} et (b) 4.7 J.cm^{-2} . Les conditions expérimentales sont : $NA = 0.65$, $\lambda=1.3 \text{ }\mu\text{m}$, $N=10 \text{ tirs}/\mu\text{m}$, $\tau=130 \text{ fs}$.

ou '*spikes*' (figure 5.5(b)) comme il est largement observé sous irradiations femtosecondes à 800 nm [133, 136, 138]. Nous n'avons pas étudié ces aspects plus en détail mais il est important de souligner que des observations très similaires à celles faites à 800 nm ont été réalisées aux longueurs d'onde de 1.3 μm et 2.2 μm durant nos expériences.

5.1.2 Tentatives d'écriture laser transverse dans le volume de Si

5.1.2.1 Description des expériences

Comme nous l'avons déjà évoqué dans la section précédente, l'observation des échantillons après irradiation à l'aide d'un microscope en transmission adapté ne nous a pas permis de mettre en évidence des modifications à l'intérieur du silicium. Alternativement, nous avons utilisé une seconde technique d'observation par microscopie après découpe des substrats irradiés. Pour cela, nous avons mis en place une méthode d'écriture transverse. En effet, avec des modifications micrométriques, il est impossible (ou extrêmement difficile) de réaliser la découpe de l'échantillon à la position exacte d'un impact localisé pour en faire l'observation. Il est nécessaire d'écrire des lignes dans le matériau et de réaliser une découpe perpendiculaire à l'écriture. Pour ces expériences, la durée d'impulsion est de 130 fs.

La méthode d'écriture est schématisée sur la figure 5.6. Elle consiste à focaliser le faisceau laser à l'intérieur du matériau à l'aide d'un objectif de forte ouverture numérique ($\text{NA}=0.65$). Comme nous l'avons vu précédemment, cet objectif permet un grand niveau de confinement des interactions et permet une correction manuelle des aberrations sphériques pour différentes profondeurs de focalisation Z (voir section 2.4.1). La platine motorisée X est translatée sur une distance dX afin de permettre le déplacement du point focal dans une direction transverse au faisceau. Une ligne horizontale est alors tracée dans le matériau sur une distance d'environ 3 mm. En contrôlant la vitesse de la platine, il est alors possible de contrôler le nombre de tirs laser appliqués. Le nombre de tirs est compris entre 10 et 100 tirs/ μm dans les résultats montrés dans ce manuscrit. Après l'inscription d'une ligne, une translation dY et dZ des platines motorisées Y et Z est effectuée et les paramètres de l'expérience sont changés. De cette façon, plusieurs lignes parallèles peuvent être inscrites avec différents paramètres d'énergie, nombre de tirs et profondeur de focalisation. L'échantillon est alors clivé dans une direction perpendiculaire à l'écriture

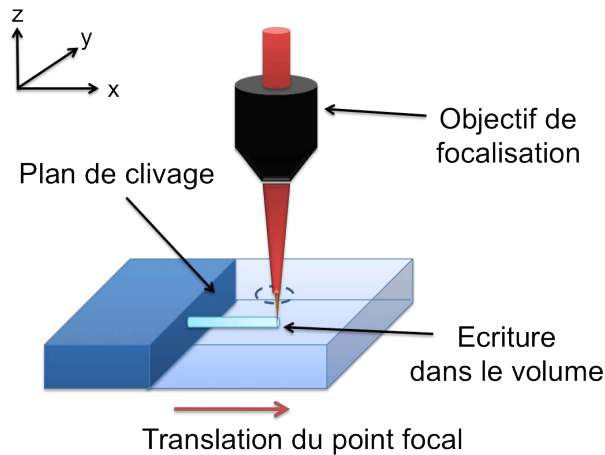


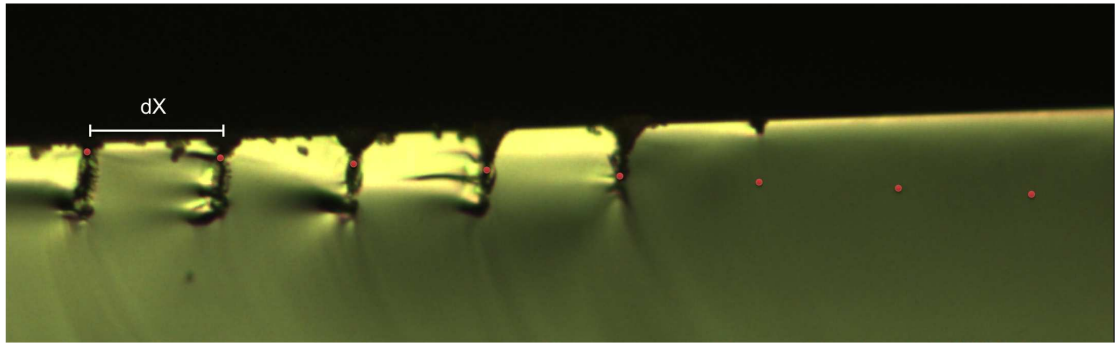
FIGURE 5.6 – Dispositif expérimental mis en place pour l'écriture transverse dans le silicium. Le plan de clivage est également représenté permettant l'observation au microscope (M.E.B. ou optique) des lignes inscrites dans le volume du Si.

et la section des modifications est analysée par observation M.E.B ou microscopie optique de la tranche des échantillons (voir pour exemple figure 5.7). Cette méthode d'écriture transverse n'est pas nouvelle et a largement été utilisée pour l'étude des modifications dans les diélectriques à la longueur d'onde de 800 nm. Elle permet notamment de viser des applications comme l'inscription de guides d'onde optiques et la fabrication de canaux microfluidiques [139, 140, 141, 142].

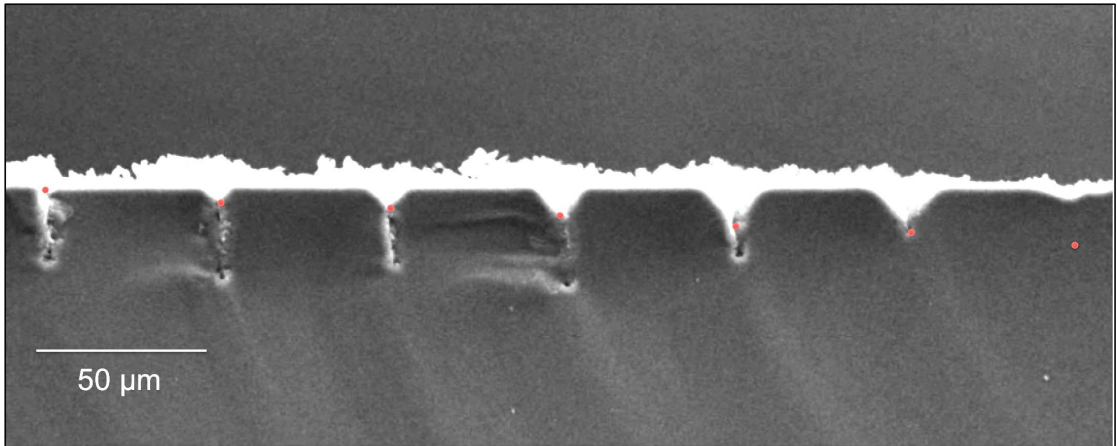
5.1.2.2 Observations

Lors des expériences d'écriture transverse, deux longueurs d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ et $2.2 \mu\text{m}$ sont utilisées pour se placer dans les régimes d'absorption multiphotonique d'ordre 2 et 3 respectivement dans le cas du silicium. La longueur d'onde 800 nm qui serait absorbée en surface est abandonnée pour ces expériences où notre but est de révéler l'interaction des impulsions à l'intérieur du silicium.

La figure 5.7 montre un exemple d'observations au microscope (optique et M.E.B) de la coupe de lignes inscrites à la longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ pour différentes profondeurs de focalisation (après clivage de l'échantillon). Pour cette expérience, l'énergie est de $3.1 \mu\text{J}$



(a)



(b)

FIGURE 5.7 – Observation (a) au microscope optique et (b) au M.E.B. des modifications inscrites pour différentes profondeurs de focalisation. La position du point focal est représentée par un point rouge. Ces modifications sont obtenues dans les mêmes conditions avec $dX = 50 \mu\text{m}$, $dZ = 4 \mu\text{m}$, $E = 3.1 \mu\text{J}$, $N = 100$ tirs/ μm , $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$, $NA = 0.65$ et $\tau = 130$ fs.

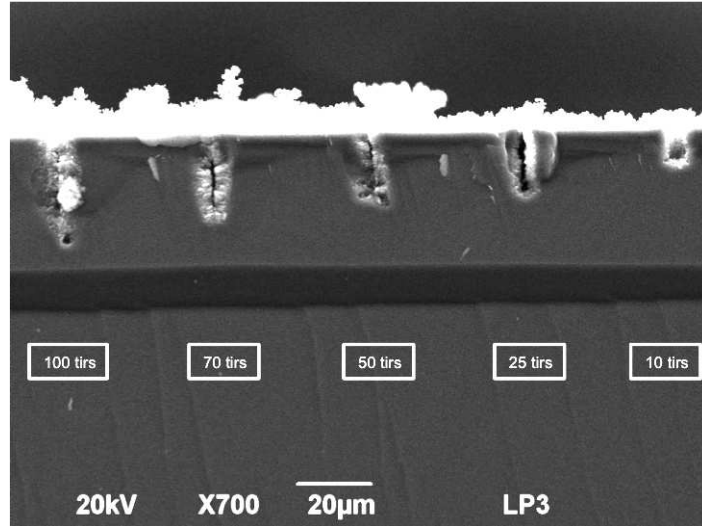


FIGURE 5.8 – Observation des modifications obtenues pour différents nombres de tirs appliqués lorsque le point focal est situé à la surface du matériau. L'énergie laser est $3.1 \mu\text{J}$.

avec un nombre de tirs appliqués de $100 \text{ tirs}/\mu\text{m}$ pour chaque ligne inscrite. Ces deux images témoignent notamment de la reproductibilité des modifications obtenues dans des conditions identiques. Elles témoignent également de la continuité des modifications de long de la ligne (le clivage étant réalisé à des positions différentes pour ces deux observations). Lorsque la position du point focal (représenté par un point rouge) se situe à la surface du matériau, une modification du silicium est observée jusqu'à une distance Z d'environ $30 \mu\text{m}$ dans le matériau. On remarque également que lorsque le point focal est focalisé à une profondeur inférieure à $15 \mu\text{m}$ (4 premières lignes), la distance Z jusqu'à laquelle s'étend la modification dans le matériau ne varie pas. Néanmoins, cette distance dépend du nombre de tirs et de l'énergie laser. Ainsi, comme illustré sur les figures 5.8 et 5.9, plus le nombre de tirs appliqués et l'énergie laser sont élevés plus la modification s'étend profondément dans le matériau. Ces observations indiquent la modification de la propagation des impulsions au fur et à mesure des irradiations (tir à tir). Les modifications observées sont accompagnées d'un fort dépôt de matière sur la surface du matériau montrant que la matière a largement été ablatée (figures 5.8 et 5.9). La figure 5.10 montre les détails des modifications observées pour une profondeur de focalisation de $15 \mu\text{m}$. Pour des profondeurs de focalisation inférieures à $25 \mu\text{m}$, nous observons la présence quasi-systématique de trous en bout des lignes inscrites comme illustré sur la figure 5.10(b).

Le point qui nous motive plus particulièrement dans cette étude est l'observation de modifications éventuelles dans le volume. Les trous observés en bout de lignes (figure 5.10(b)) témoignent d'une interaction dans le volume mais ne nous intéressent pas directement car ils ne sont pas isolés (séparés de la surface) et restent reliés à une modification allant du trou jusqu'à la surface du matériau (comme illustré sur la figure 5.10(a)). En réalité, comme le montre la figure 5.7, aucune modification du matériau n'est observée en surface ou dans le volume du silicium lorsque le point focal est situé dans le matériau à une profondeur supérieure à $25 \mu\text{m}$. Nous avons exploré différentes conditions expérimentales : l'énergie laser a été variée de quelques nanojoules à $8 \mu\text{J}$, la profondeur de focalisation a été variée de la surface jusqu'à la face arrière du matériau, la correction de l'objectif a été ajustée pour différentes profondeurs de focalisation et le nombre de tirs a été varié jusqu'à $100 \text{ tirs}/\mu\text{m}$. Nous avons également reproduit ces expériences à la longueur d'onde de $2.2 \mu\text{m}$

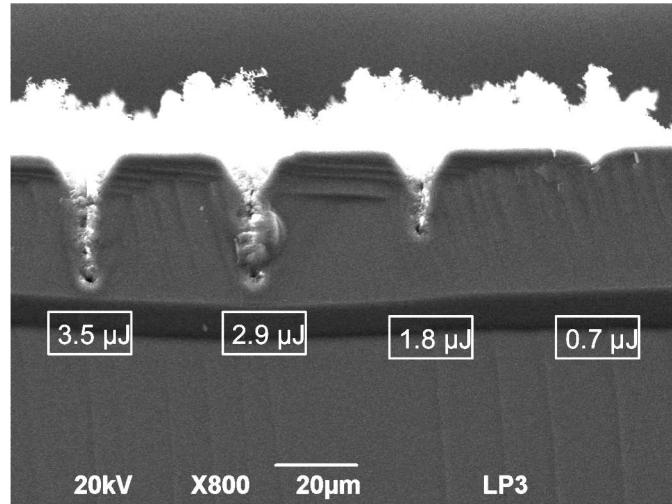


FIGURE 5.9 – Observation des modifications obtenues pour différentes énergies laser pour une profondeur de focalisation fixée de $15\ \mu\text{m}$. Le nombre de tirs appliqués est $100\ \text{tirs}/\mu\text{m}$.

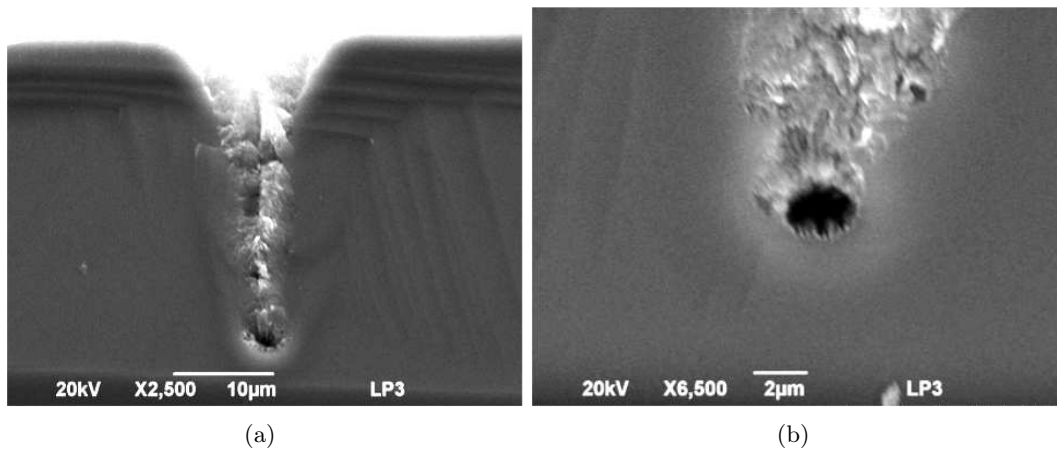


FIGURE 5.10 – Observation (a) de modification et (b) trou en bout de lignes obtenues pour une profondeur de focalisation de $15\ \mu\text{m}$. Le nombre de tirs appliqués est $100\ \text{tirs}/\mu\text{m}$ et l'énergie laser est $3.5\ \mu\text{J}$.

(correspondant à une absorption à 3 photons dans le silicium). Néanmoins, aucune modification du matériau n'a pu être observée directement au microscope (optique ou MEB) au-delà d'une profondeur de focalisation maximum de $30\ \mu\text{m}$ pour toutes ces conditions et avec ce protocole expérimental.

Pour aller plus loin, nous avons également utilisé une méthode de gravure chimique humide pour tenter de révéler des faibles modifications qui ne pourraient pas être directement détectables à l'aide de nos outils d'observation. Elle consiste à introduire l'échantillon modifié dans une solution afin d'attaquer chimiquement la surface. Ainsi, si le matériau est modifié, on prévoit une vitesse de gravure localement différente qui permet de révéler la modification. Cette méthode s'est notamment avérée efficace pour révéler des micro et nano-

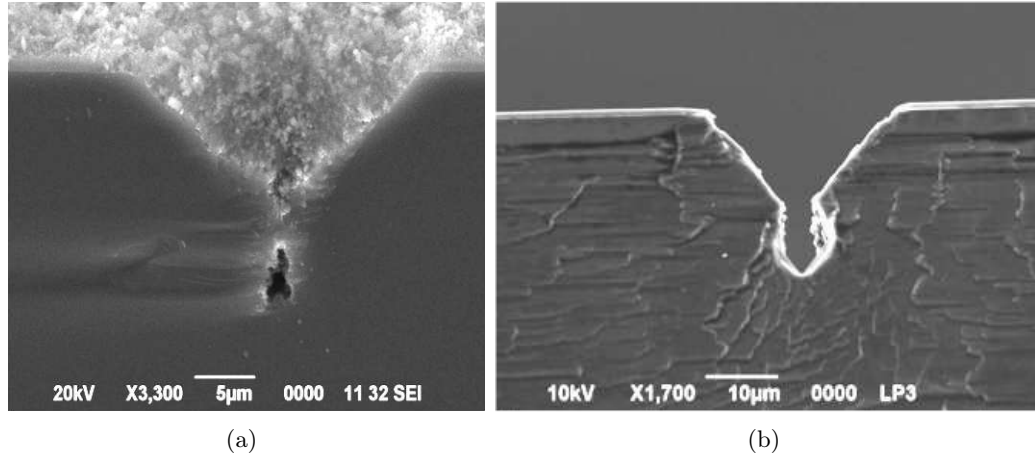


FIGURE 5.11 – Modification (a) avant et (b) après gravure chimique observée pour une profondeur de focalisation de $10\ \mu\text{m}$. L'énergie laser est $E > 3\ \mu\text{J}$ et le nombre de tirs appliqués est $100\ \text{tirs}/\mu\text{m}$.

structures inscrites par laser femtoseconde dans des matériaux diélectriques² [57, 143, 142]. Pour le silicium, une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) est couramment utilisée pour la gravure mais nous avons utilisé une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) moins toxique pour l'utilisateur [144]. La solution alcaline est préparée en diluant des pastilles de NaOH dans de l'eau distillée. La concentration de NaOH dans la solution est de $C \cong 4.3\ \text{mol.L}^{-1}$ pour les conditions testées et détermine la vitesse de gravure. Plusieurs temps d'exposition des échantillons dans la solution de NaOH ont été testés allant de quelques minutes à une heure. La gravure chimique par NaOH est anisotrope. Dans ce cas, la vitesse de gravure (d'attaque) n'est pas identique selon l'orientation des plans cristallographiques³. Dans notre contexte, si la structure cristallographique du silicium a été modifiée lors de l'interaction laser-matière, cette méthode de gravure chimique devrait ainsi nous permettre de révéler ces modifications. Sur tous nos échantillons, aucune modification supplémentaire n'a été révélée par cette méthode ce qui tend à confirmer l'absence totale de modification pour des profondeurs de focalisation supérieures à $30\ \mu\text{m}$. Pour illustrer la méthode testée, nous montrons sur la figure 5.11 une modification obtenue pour une profondeur de focalisation de $10\ \mu\text{m}$ avant et après une gravure importante de l'échantillon. On note la capacité de la gravure à nettoyer le substrat et à révéler les orientations cristallines mais aucune modification supplémentaire n'est observée dans le volume.

En résumé aucune des méthodes employées n'a permis de mettre en évidence une quelconque modification du silicium confinée dans le volume. Une conclusion importante est donc que le volume du silicium semble particulièrement résistant au dépôt d'énergie par laser femtoseconde infrarouge mesuré dans les chapitres précédents.

2. Dans ce cas, une solution de fluorure d'hydrogène (HF) dilué est couramment utilisée pour la gravure de SiO_2 .

3. Dans le cas du silicium, la vitesse de gravure est 100 fois plus importante pour le plan (100) que pour le plan (110).

5.1.2.3 Comparaison avec la littérature et discussions

La capacité à modifier l'intérieur du silicium par laser femtoseconde infrarouge est une motivation forte de nos travaux. Le principe reposerait sur le claquage optique dans le volume focal en s'appuyant sur la même physique que celle étudiée dans les diélectriques. La conclusion de nos expériences est que la situation s'avère beaucoup plus complexe dans les semiconducteurs. Cette conclusion est confortée par plusieurs études trouvées dans la littérature.

Ces travaux sont résumés sur la figure 5.12. La figure 5.12(a) montre le résultat de modifications lorsque des impulsions à la longueur d'onde de 800 nm sont focalisées dans le silicium à une distance très proche de la surface ($Z = 5 \mu\text{m}$). Le silicium est absorbant à 800 nm mais la longueur de pénétration optique est tout de même de $\cong 9 \mu\text{m}$ ce qui permet d'envisager des modifications dans le volume avec un faisceau très fortement focalisé à de très faibles profondeurs. L'exemple montré ici illustre la possibilité d'inscrire des micro-canaux mais on notera que dans tous les cas, la surface reste endommagée comme dans nos réalisations. On note également une augmentation du nombre de canaux inscrits avec les fortes puissances (ou énergie) laser témoignant de l'importance d'effets de propagation sur ces situations (compétition entre autofocalisation et défocalisation par le plasma généré). Cependant, aucune démonstration d'une modification sélective à l'intérieur du silicium n'est réalisée dans ces travaux.

Une autre étude porte sur la démonstration de la possibilité d'inscrire des guides d'onde optiques à une longueur d'onde de $2.4 \mu\text{m}$ dans le silicium [146]. Néanmoins, l'image de la figure 5.12(b) montre un guide localisé à une interface oxyde-silicium et la démonstration de la réalisation d'un guide complètement enfoui dans le silicium n'est pas trouvée dans ces résultats.

Enfin, on trouve néanmoins des technologies lasers permettant la nanofabrication 3D dans le Si mais la méthode n'est jamais purement photonique. A titre d'exemple, la figure 5.12(c) montre l'écriture de canaux fluidiques par laser femtoseconde assistée par gravure chimique [147]. Sur cet exemple, des impulsions nanojoules à une longueur d'onde de 1030 nm sont focalisée ($\text{NA}=0.55$) dans le silicium au contact d'un bain HF. La réalisation débute à la surface arrière de l'échantillon et l'ionisation du Si permet la gravure par HF. En déplaçant la tache focale dans le matériau, un canal à la forme arbitraire est inscrit mais reste relié à la surface arrière du substrat.

L'idée du claquage optique pour développer des techniques de nanofabrication dans le silicium n'est donc pas nouvelle. Néanmoins, tous ces travaux témoignent de la difficulté à travailler dans un matériau semiconducteur en comparaison aux nombreuses réalisations dans les diélectriques [148, 149].

5.2 Suivi de modifications tir à tir par mesures de transmission du faisceau laser

Dans cette section, nous étudions la dépendance de la transmission des impulsions lasers focalisées dans les matériaux en fonction du nombre de tirs. Cette méthode *in-situ* ne permet pas une analyse de l'évolution structurale des matériaux mais elle possède l'avantage de suivre directement les modifications induites tir à tir. Elle est déjà utilisée pour étudier les modifications des diélectriques à la longueur d'onde de 800 nm [26, 54]. Nous généralisons simplement cette méthode à l'IR et aux semiconducteurs pour aider à une meilleure compréhension des spécificités de ce régime.

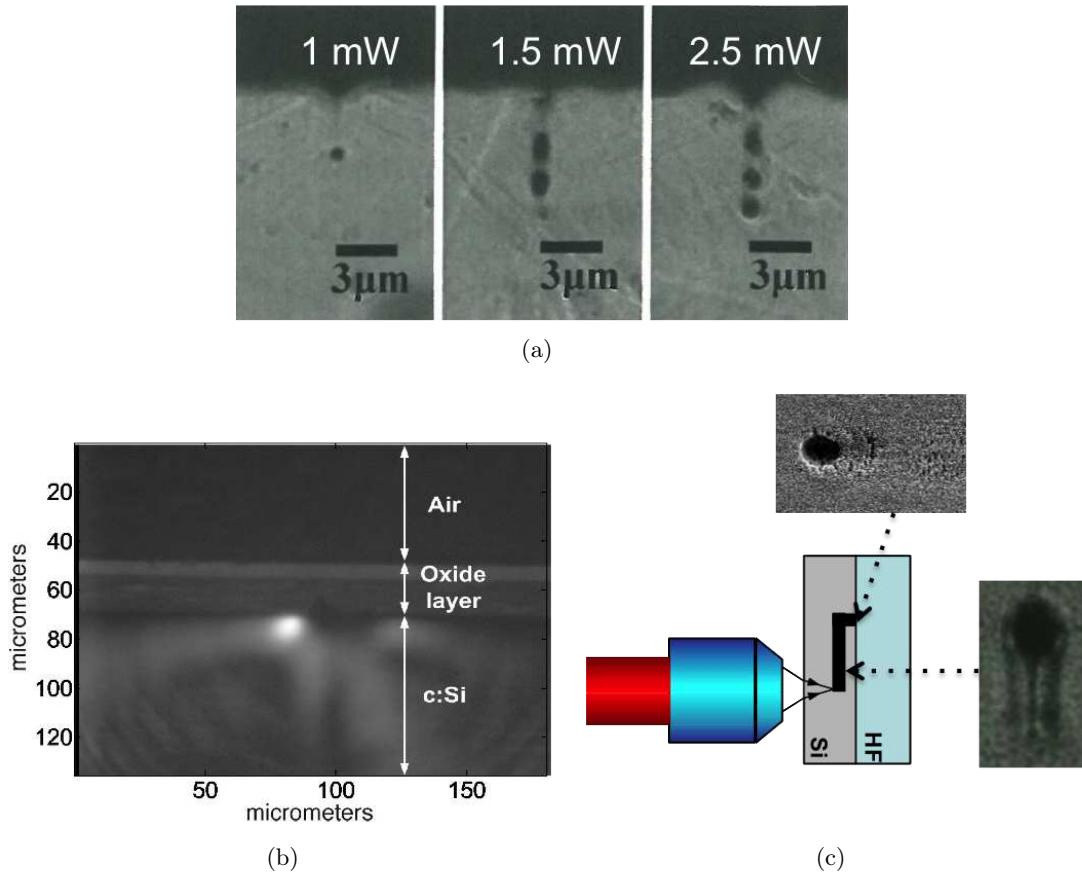


FIGURE 5.12 – Tentatives de modifications de l'intérieur du silicium. (a) Formation de canaux périodiques proche de la surface du silicium à $\lambda=800$ nm [145]. (b) Inscription de guide d'onde optique à l'interface oxyde-silicium à $\lambda=2.4$ μm . L'image montre une coupe du guide induit par laser avec la démonstration de la lumière IR transmise par le guide. [146]. (c) Formation de canaux assistée par gravure chimique à la surface arrière du silicium à $\lambda=1.03$ μm [147].

5.2.1 Description des expériences

Lors de ces expériences, nous fixons le point focal à l'intérieur du matériau à une énergie fixée et nous analysons le changement de la transmission des impulsions en fonction du nombre de tirs appliqués. Ces expériences visent à étudier la modification de la matière dans le volume focal. Il est donc particulièrement important de réaliser la mesure avec des sphères intégrantes de manière à collecter l'ensemble du faisceau même si sa propagation est modifiée. Les détails de l'expérience et du système d'acquisition sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre 2. Pour ces expériences, la durée d'impulsion est de 110 fs.

Plusieurs paramètres laser peuvent ainsi être rapidement étudiés : l'énergie laser, l'ouverture numérique de l'objectif, la profondeur de focalisation et la longueur d'onde. L'évolution de la transmission est observée jusqu'à un nombre de 20 000 tirs appliqués. Pour chaque matériau, plusieurs énergies laser au-dessus du seuil d'absorption nonlinéaire sont systématiquement testées de manière à ne pas manquer un éventuel régime de modification. Lorsque l'énergie laser est en dessous du seuil d'absorption de chaque matériau, il a été vérifié qu'aucune absorption n'est présente et la transmission (normalisée) reste à 100% indépendamment du nombre de tirs appliqués. Au-dessus du seuil d'absorption nonlinéaire, nous verrons qu'uniquement certains matériaux voient leur réponse nonlinéaire changer tir après tir. Dans ces cas, nous pouvons associer cette observation à une modification permanente du matériau induite par l'ionisation nonlinéaire et étudier certaines caractéristiques de ces modifications.

Les résultats des expériences présentées sont réalisés avec un taux de répétition du laser de 100 Hz mais les mesures ont également été effectuées avec un taux de répétition de 1kHz sans qu'aucune influence du taux de répétition n'ait été constatée. Cette observation confirme qu'aucun effet transitoire ne vient perturber la mesure et que la modification de la réponse nonlinéaire en fonction du nombre d'impulsions appliquées traduit bien de modifications permanentes accumulées tir après tir.

5.2.2 Réponse des matériaux diélectriques

Sur la figure 5.13, nous présentons des résultats de la transmission en fonction du nombre de tirs effectués sur l'ensemble des matériaux diélectriques étudiés dans ce manuscrit. Ces résultats correspondent à une expérience réalisée pour une longueur d'onde de $1.3\ \mu\text{m}$, un objectif d'ouverture numérique de 0.3 et une profondeur de focalisation fixe de $100\ \mu\text{m}$ sous la surface. A partir de ces résultats, nous pouvons directement observer que la transmission dépend du nombre de tirs appliqués pour l'ensemble de ces matériaux.

La figure 5.13(a) présente les résultats obtenus pour différentes énergies laser dans le cas du a-SiO₂. Pour comparaison, la transmission obtenue en fonction de l'énergie pour des expériences en simple tir est également représentée dans l'encadré. Pour une énergie de 179 nJ, l'expérience est réalisée en dessous du seuil d'absorption nonlinéaire (voir encadré). La transmission est de 100 % quelque soit le nombre d'impulsions confirmant ainsi l'absence de dépôt d'énergie et de modification. Lorsque l'expérience est menée avec des impulsions d'énergie 440 nJ et 528 nJ correspondant respectivement à environ 1.4 et 1.65 fois le seuil d'absorption nonlinéaire, on note que la transmission décroît progressivement avec quelques milliers de tirs lasers. Cette observation est à relier à un abaissement du seuil d'ionisation suite aux modifications permanentes induites par les interactions précédentes. Après un nombre élevé de tirs (> 5000 tirs), la valeur de transmission sature tendant à montrer que le matériau cesse d'évoluer malgré les ionisations successives.

Ce comportement est identique à celui observé par Rajeev *et al.* [26] à la longueur d'onde de 800 nm et dans des conditions d'expériences très similaires. Ceci tend suggère

que des modifications du a-SiO₂ similaires à celle obtenues à une longueur d'onde de 800 nm sont également réalisées à des longueurs d'onde supérieures. Une confirmation définitive nécessiterait une analyse *post-mortem* des modifications.

L'abaissement du seuil d'ionisation observé est compatible avec une réduction de la bande interdite accompagnée d'une faible augmentation de l'indice de réfraction de la silice ($\Delta n/n \approx +10^{-3}$) telle qu'elle est observée à 800 nm [150]. Ce régime est notamment exploité pour l'écriture de guide d'onde [151, 152]. Pour la silice amorphe, des résultats d'expériences de spectroscopie Raman indiquent une modification structurale avec le passage d'un système cyclique à 5/6 chaînons pour l'arrangement local vers un système de 3 à 4 chaînons [153, 154]. Comme notre mesure de transmission, la modification de l'indice de réfraction et de la réponse Raman s'accompagne d'une saturation avec le nombre de tirs appliqués [154, 151]. Le changement de réponse nonlinéaire peut donc résulter de cette modification très spécifique à la silice. Néanmoins, la même réponse est observée dans de nombreux diélectriques indiquant probablement qu'elle doit pouvoir également résulter de la création de nombreux défauts qui sont inévitablement accumulés suite aux ionisations successives des matériaux [155, 46, 156, 157]. La figure 5.13(b) se concentre sur les autres matériaux diélectriques dans les mêmes conditions expérimentales. L'énergie laser est fixée à une valeur largement supérieure au seuil d'absorption de tous les matériaux (voir Chapitre 3). D'une manière générale, la transmission chute fortement pour une centaine de tirs appliqués (voir encadré de la figure 5.13(b)) et tend à saturer pour un nombre de tirs supérieur.

Les mêmes expériences ont été réalisées pour différentes profondeurs de focalisation ($50 < z < 500 \mu\text{m}$), des objectifs d'ouverture numérique différente ($0.3 < NA < 0.53$), deux longueurs d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ et $2.2 \mu\text{m}$, et différentes énergies lasers au-dessus du seuil d'absorption des matériaux considérés. Dans tous ces cas, le comportement qualitatif de la transmission en fonction du nombre de tirs est identique. L'abaissement du seuil d'ionisation semble donc être une conséquence commune des modifications par laser femtoseconde des matériaux diélectriques. Nos résultats montrent également que les modifications aux

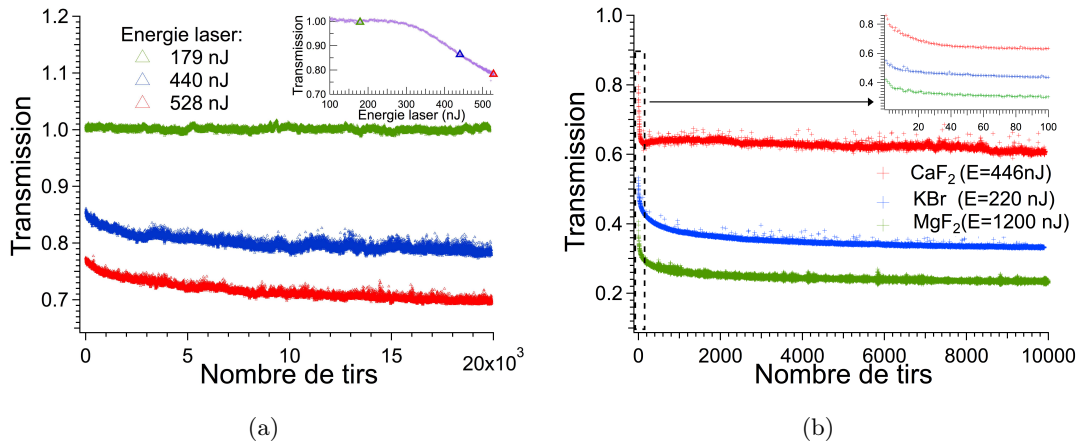


FIGURE 5.13 – Transmission en fonction du nombre de tirs appliqués (a) dans le cas du a-SiO₂ pour différentes énergies laser et (b) dans le cas de différents matériaux diélectriques : fluorure de calcium (CaF₂), fluorure de magnésium (MgF₂) et bromure de potassium (KBr). L'énergie laser est indiquée pour chaque cas présenté. La transmission en fonction de l'énergie laser est également représentée dans l'encadré de la figure (a) dans le cas d'une expérience en simple tir pour le a-SiO₂.

longueurs d'onde de notre étude ne semblent s'accompagner d'aucune spécificité notable par rapport à celle obtenue à la longueur d'onde fondamentale des lasers femtosecondes. Dans l'IR, les mêmes applications sont donc envisageables avec comme inconvénient l'augmentation de la taille de tache focale avec la longueur d'onde lorsque des réalisations de grande résolution spatiale sont visées.

5.2.3 Limitation à la modification des semiconducteurs

Une analyse de la transmission en fonction du nombre de tirs est également réalisée pour les matériaux semiconducteurs de cette étude (Si, ZnS et ZnSe). Un exemple de résultats obtenus pour chacun des matériaux est présenté sur la figure 5.14. Il peut être constaté que la transmission est constante en fonction du nombre de tirs pour tous les cas présentés.

La figure 5.14(a) se concentre sur le cas du silicium intrinsèque. L'expérience est réalisée pour une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$ et un objectif d'ouverture numérique de 0.3 en focalisant le faisceau à une profondeur de $100 \mu\text{m}$ sous la surface. La même expérience est réalisée avec une énergie de 4 nJ (=36 kW), 17 nJ (=155 kW) et 50 nJ (=455 kW) correspondant respectivement à environ 8 fois, 34 fois et 100 fois le seuil d'absorption nonlinéaire. A ce stade, il est également important de rappeler que les énergies les plus élevées correspondent à des puissances qui excèdent de très loin la puissance critique d'autofocalisation du silicium ($P_{cr}(1.3 \mu\text{m})=59 \text{ kW}$ voir section 2.4.2.1.). Quelque soit le régime ($P < P_{cr}$ ou $P > P_{cr}$), l'indépendance de la transmission par rapport au nombre de tirs laser appliqués sur site tend à confirmer l'absence de modification significative de la matière suite au dépôt d'énergie. Ce résultat est en accord avec notre incapacité à observer une modification du Si par microscopie optique et électronique (voir section précédente).

Comme l'illustre la figure 5.14(b), cette conclusion est généralisable à l'ensemble des semiconducteurs étudiés (Si, ZnS et ZnSe). Des conditions expérimentales similaires à celles menées sur les diélectriques ont été testées : l'ouverture numérique de l'objectif a été variée entre 0.3 et 0.65, la profondeur de focalisation a été variée entre $30 \mu\text{m}$ et 3 mm et des énergies d'impulsion dans une gamme proche du seuil ($\cong \text{nJ}$ avec $P < P_{cr}$) et largement au-dessus du seuil d'absorption (avec $P > P_{cr}$ jusqu'à $E=5 \mu\text{J}$) ont été appliquées sur cible. Une longueur d'onde de $2.2 \mu\text{m}$ (correspondant à une absorption à 3-photons dans le

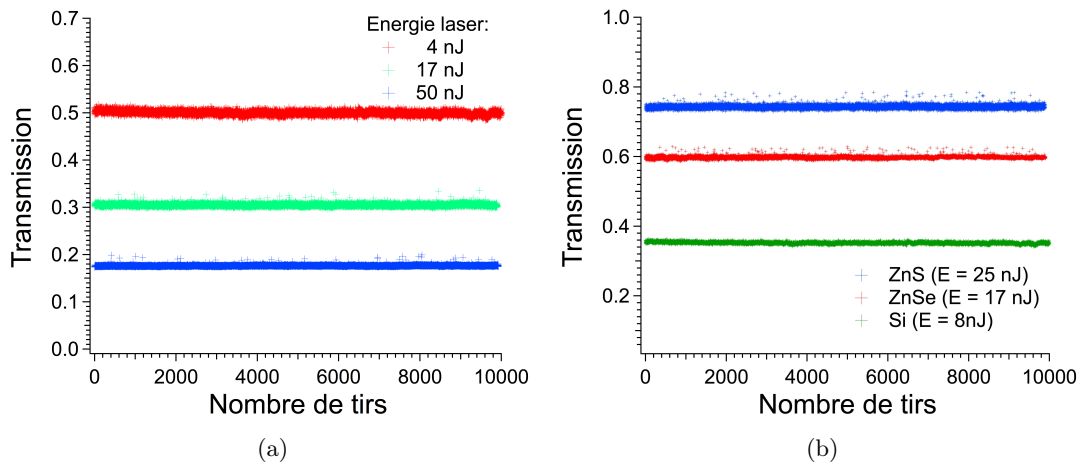


FIGURE 5.14 – Transmission en fonction du nombre de tirs (a) dans le cas du silicium pour différentes énergies laser et (b) dans le cas de différents matériaux semiconducteurs : silicium (Si), Sélénium de Zinc (ZnSe) et Sulfure de Zinc (ZnS). L'énergie laser est indiquée pour chaque cas.

Si) a également été testée avec ces différents paramètres. Nous avons constaté que pour l'ensemble de ces paramètres aucun des trois semiconducteurs de cette étude ne révèle de dépendance de la réponse nonlinéaire en fonction du nombre de tirs appliqués.

5.3 Résumé et conclusion générale

Les résultats de cette étude mènent à plusieurs conclusions :

(i) **Les mêmes régimes d'inscription laser dans le volume des diélectriques semblent accessibles indépendamment de la longueur d'onde dans le proche IR.** Dans ce chapitre, nous avons montré que la transmission dépend du nombre de tirs lorsque les impulsions laser sont focalisées à l'intérieur de matériaux diélectriques pour une longueur d'onde de $1.3\ \mu\text{m}$ et $2.2\ \mu\text{m}$. Le comportement est très similaire à celui observé à $800\ \text{nm}$ dont les modifications sont étudiées dans le détail dans la littérature [26, 54]. Notre résultat montre donc que des modifications irréversibles peuvent être inscrites à plus grandes longueurs d'onde et que des applications similaires à celles obtenues pour $800\ \text{nm}$ sont alors envisageables à des longueurs d'onde dans l'infrarouge. A première vue, l'augmentation de la longueur d'onde ne constituerait qu'une difficulté technique supplémentaire pour les applications. Elle peut néanmoins présenter un intérêt pour les régimes de formation de structures périodiques. En effet, sans que l'explication ne soit clairement établie, il est montré que la longueur d'onde est un paramètre de contrôle de la périodicité des structures [158].

(ii) **Les mêmes régimes de modifications inscrites par laser femtoseconde à la surface du silicium sont accessibles indépendamment de la longueur d'onde dans le proche-IR.** Une série d'expériences a été menée pour étudier la spécificité des régimes de modification du silicium aux longueurs d'onde de notre étude. Nous avons montré que le seuil de modification en simple tir à la surface du silicium augmente naturellement avec la longueur d'onde. En régime multi-tirs, nous avons observé progressivement l'apparition de défauts morphologiques sous forme de structures périodiques (*'ripples'* évoluant en *'spikes'*) en régime d'ablation. Nous retrouvons alors toutes les caractéristiques de la modification de la surface du silicium par laser femtoseconde à $800\ \text{nm}$. Nos résultats montrent également l'indépendance des modifications induites en surface du silicium en fonction du niveau de dopage. Nous déduisons de cette étude qu'il n'existe pas de spécificité significative relative à la modification de la surface en augmentant l'ordre multiphotonique d'interaction avec la longueur d'onde. Pour les conditions expérimentales étudiées, la réponse du matériau ne semble conditionnée qu'à la quantité d'énergie laser déposée.

(iii) **Il existe une rupture de comportement des matériaux concernant la modification dans le volume des matériaux à faible bande interdite tels que les semiconducteurs.** Contrairement aux diélectriques, il a été impossible de modifier directement le volume des matériaux semiconducteurs par laser femtoseconde à un niveau où l'aspect visuel (microscopie) ou la structure de bande est changée. Nos résultats seuls ne permettent pas de conclure définitivement sur l'absence de modification permanente. Néanmoins, ils indiquent que si des modifications existent, elles sont extrêmement modestes. Si des modifications similaires à celles observées dans les diélectriques sont accessibles, elles nécessitent un dépôt d'énergie beaucoup plus important ou une stratégie expérimentale plus complexe. Les expériences en surface révèlent qu'il est aussi facile (ou presque) de modifier le silicium à $1300\ \text{nm}$ et $2200\ \text{nm}$ qu'à $800\ \text{nm}$. Cette différence ne peut donc pas être attribuée aux propriétés des matériaux ou simplement à la longueur d'onde mais à la

nature même des interactions dans le volume. Une donnée primordiale pour modifier localement le volume d'un matériau est le niveau de confinement de l'interaction. Dans le cadre de ces travaux, nous n'avons réalisé que des mesures intégrées (principalement des mesures de transmission) qui ne nous donnent que peu d'information sur les caractéristiques géométriques du dépôt d'énergie. La mise en place de diagnostics résolus spatialement est l'un des objectifs des prochaines étapes du projet dans lequel s'insère les travaux de cette thèse de manière à mieux comprendre ces observations.

La limitation des lasers femtosecondes dans leur capacité à modifier l'intérieur du silicium a également été mise en évidence dans une étude récente [113] confortant ainsi nos conclusions. Dans ces travaux menés par Konov *et al*, la délocalisation du faisceau laser due à la propagation nonlinéaire (effet Kerr) et les effets plasmas sont invoqués comme explications de la grande résistance des semiconducteurs au claquage optique. Il est vrai que l'indice nonlinéaire des matériaux croît drastiquement avec la diminution de la bande interdite (voir tableau 2.5) et qu'aux niveaux d'énergie laser nécessaires pour prévoir des modifications, une différence majeure entre diélectrique et semiconducteur est que la puissance critique pour l'autofocalisation est largement excédée dans les expériences. Les alternatives à cette difficulté pourraient consister à encore augmenter la longueur d'onde pour repousser la puissance critique qui est proportionnelle à λ^2 (voir eq. (2.16)) ou à trouver une stratégie expérimentale permettant d'augmenter la densité d'excitation électronique sans augmenter l'énergie et la puissance des faisceaux. Dans ce sens, la piste d'une approche double-impulsion a été évoquée dans le chapitre 4.

Résumé et Conclusion

Les études fondamentales sur les modifications par laser femtoseconde dans les diélectriques et à la surface des semiconducteurs sont toujours aujourd'hui très nombreuses. Notamment, la discussion sur les mécanismes de photoionisation en champ intense et la contribution de l'avalanche lors de l'absorption non-résonnante des impulsions femtosecondes persiste toujours car la plupart des études sont indirectes. L'interprétation des résultats expérimentaux s'appuient inévitablement sur la modélisation du couplage dans le temps et l'espace de nombreux effets complexes dans la zone d'interaction. Dans les expériences, les paramètres d'étude se limitent le plus souvent à l'énergie, la polarisation, la focalisation et l'intensité. La durée d'impulsion est également variée mais très peu de travaux exploitent la longueur d'onde comme un paramètre expérimental supplémentaire pour tester les modèles. Ceci s'explique sans doute par la nécessité de disposer d'un amplificateur paramétrique optique pour faire varier continûment la longueur d'onde mais également par le fait qu'il est très difficile de concevoir une expérience dans laquelle uniquement la longueur d'onde change.

Dans ce contexte, notre étude offre un jeu de données expérimentales originales. Nos travaux se sont limités ici à la gamme de longueurs d'onde 1.2-2.2 μm pour nous permettre de contrôler l'ensemble des paramètres important dans les expériences. Les résultats tendent à indiquer qu'utiliser des impulsions dans l'infrarouge peut représenter un avantage à la fois pour certains aspects fondamentaux et appliqués. Il s'agit notamment d'un domaine permettant de traiter la question de l'ouverture éventuelle des applications vers le volume des semiconducteurs et des substances opaques dans le visible (ex : biologie). Nous avons développé un dispositif expérimental permettant de mesurer les pertes par absorption nonlinéaire dans le volume focal à l'intérieur de matériaux transparents. L'originalité du dispositif tient à son opérationnalité avec des impulsions femtosecondes infrarouges indépendamment de la longueur d'onde. Nous avons introduit les précautions expérimentales nécessaires pour réaliser des mesures avec un volume d'interaction maîtrisé. Il a notamment été mis en évidence l'importance d'effectuer une correction des aberrations sphériques et chromatiques pour des interactions locales en profondeur pour l'ensemble des matériaux. On retiendra également qu'un avantage de notre domaine de longueur d'onde est que la plupart des matériaux présente une dispersion de vitesse de groupe très faible supprimant ainsi les difficultés liées à dispersion des impulsions.

Les fortes focalisations utilisées permettent dans l'ensemble des cas d'initier l'absorption nonlinéaire à un niveau de puissance laser en dessous de la puissance critique d'autofocalisation ($P \ll P_{cr}$) et une densité d'excitation inférieure à la densité critique ($N \ll N_{cr}$) ce qui permet d'associer directement les pertes mesurées à l'ionisation des matériaux. Néanmoins il est important de noter que ces seuils sont abaissés drastiquement avec les matériaux à faible bande interdite. Par conséquent, le niveau d'excitation nécessaire pour modifier le volume des matériaux semiconducteurs (si cela est possible) nécessitera inévitablement des conditions reposant sur un couplage complexe entre des processus liés à l'interaction avec le plasma et la propagation nonlinéaire (effet Kerr, auto-modulation de phase, etc...).

Avec des mesures très proches du seuil d'absorption nonlinéaire dans de nombreux diélectriques et semiconducteurs, nous avons été en mesure de jauger les mécanismes de photoionisation dans des régimes d'ordre multiphotonique N très différents. Par exemple, $N=2$ pour Si à $1.3\ \mu\text{m}$ alors que $N>15$ à $2.2\ \mu\text{m}$ pour CaF_2 . Nous avons montré que l'indépendance du seuil d'absorption par rapport à la longueur d'onde représente une observable expérimentale directe de l'importance de l'ionisation tunnel. Cette signature est trouvée dans tous les diélectriques alors que la dépendance en longueur d'onde inhérente à une ionisation multiphotonique est observée pour les semiconducteurs. Ces observations offrent un accord remarquable avec la théorie de Keldysh puisque l'on retrouve la transition entre ces deux observations pour un paramètre d'adiabaticité proche de 1. Nous avons comparé nos résultats à la théorie Keldysh car elle reste la plus utilisée dans ce contexte mais nos résultats suggèrent que la mesure de la dépendance du seuil en longueur d'onde reste une observable simple pour tester les modèles existants. Ces résultats sont significatifs car il n'y a que très peu de preuves expérimentales (même indirectes) d'une dynamique d'ionisation par effet tunnel dans les solides. Ce régime est attractif car il est habituellement relié à une précision accrue dans les procédés de fabrication. Nous avons montré que ce régime est atteint sans difficultés pour des conditions proches des situations de micro-usinage des diélectriques avec des longueurs d'onde dans l'infrarouge moyen. Habituellement, ce régime est favorisé en réduisant la durée des impulsions qui à partir d'un certain point peuvent être difficiles à manipuler. L'augmentation de la longueur d'onde peut être vue comme une alternative ou un complément possible vers les régimes déterministes.

Pour aller plus loin sur l'analyse de la réponse des semiconducteurs, nous avons mené une étude spécifique sur le silicium. Dans les expériences, nous avons fait varier la densité initiale de porteurs libres dans l'échantillon en travaillant avec des échantillons dopés N et avec l'utilisation d'une pré-impulsion pour pré-ioniser le milieu. Nos résultats montrent que le dépôt nonlinéaire de l'énergie laser reste totalement inchangé jusqu'à une densité d'électrons libres de $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ indiquant ainsi que l'avalanche électronique (si elle a lieu) se développe au-delà de cette densité dans nos situations. Nos résultats permettent également d'établir que le confinement des interactions dans le silicium est bien moins prononcé que pour les interactions d'ordres élevées dans les diélectriques. Au-delà d'une certaine densité, uniquement atteinte en utilisant une pré-impulsion suffisamment énergétique, nous avons observé une augmentation significative de l'absorption de la seconde impulsion lorsque le confinement des interactions des deux impulsions est assuré. Ces résultats indiquent que le concept d'un déclenchement de dépôt d'énergie par une pré-impulsion reste applicable au silicium à la longueur d'onde $1.3\ \mu\text{m}$. Ce concept doit permettre d'augmenter le niveau d'excitation en conservant la résolution spatiale. Ce point est particulièrement important car nous avons observé que les semiconducteurs ont la spécificité de se révéler extrêmement résistant au claquage optique.

Nos études des régimes de modification de matériaux ont montré que les régimes de modification de surfaces habituellement étudiés aux longueurs d'onde fondamentales des lasers femtosecondes conventionnels (par exemple : $800\ \text{nm}$) semblent également accessibles dans notre domaine de longueurs d'onde pour les semiconducteurs. Seuls les seuils d'apparition des effets (exemple : ablation) ont tendance à évoluer avec l'augmentation de l'ordre multiphotonique. La conclusion est largement différente dans le volume. En effet, contrairement aux diélectriques, il a été impossible de modifier directement le volume des matériaux semiconducteurs par laser femtoseconde à un niveau où l'aspect visuel (microscopie) ou la structure de bande est changée (mesures de transmission). La limitation dans la capacité à modifier l'intérieur du silicium a également été mise en évidence dans des études récentes utilisant des approches expérimentales différentes [113]. Ceci conforte nos conclusions sur ces aspects. Il est clair que la puissance critique pour l'autofocalisation a largement été

excédée dans les expériences visant à modifier le silicium. Une délocalisation du faisceau due à la propagation nonlinéaire (effet Kerr) mais également liée à l'interaction avec le microplasma induit dans le silicium semblent des pistes à privilégier pour comprendre la grande résistance des semiconducteurs au claquage optique.

Suite à ces travaux, il semble naturel de poursuivre en observant et en quantifiant la densité d'excitation atteinte dans le silicium par des techniques d'imagerie infrarouge haute-résolution du plasma induit. Cela consistera à transposer à nouveau des expériences déjà réalisées dans les diélectriques [159, 160, 161] vers les semiconducteurs grâce à de l'instrumentation infrarouge. Ceci doit permettre d'explorer plus précisément la cause des limitations inhérentes aux semiconducteurs et d'optimiser le dépôt d'énergie pour la modification avec les paramètres d'irradiation. A ce stade, les applications potentielles de ce régime d'interaction se limitent à la caractérisation et l'analyse de défektivité par injection locale de porteurs de charges [162]. Il est probable que la première démonstration d'une modification ultra-confinée dans le volume du silicium ne se fera pas avec une simple focalisation d'impulsion femtoseconde mais nécessitera une stratégie innovante ou une approche plus complexe que celles habituellement utilisées pour le micro-usinage 3D dans les matériaux diélectriques.

Bibliographie

- [1] R. R. Gattass and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials," *Nature Photon.*, vol. 2, p. 219, 2008.
- [2] R. Taylor, C. Hnatovsky, and E. Simova, "Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass," *Laser and Photon. Rev.*, vol. 2, p. 26, 2008.
- [3] Y. Zhang, Q. Chen, H. Xia, and H. Sun, "Designable 3d nanofabrication by femtosecond laser direct writing," *Nanotoday*, vol. 5, no. 5, p. 435, 2010.
- [4] D. Faccio, M. Clerici, A. Averchi, O. Jedrkiewicz, S. Tzortzakis, D. G. Papazoglou, F. Bragheri, L. Tartara, A. Trita, S. Henin, I. Cristiani, A. Couairon, and P. D. Trapani, "Kerr-induced spontaneous bessel beam formation in the regime of strong two-photon absorption," *Opt. Express*, vol. 16, no. 11, p. 8213, 2008.
- [5] D. M. Simanovskii, H. A. Schwettman, H. Lee, and A. J. Welch, "Midinfrared optical breakdown in transparent dielectrics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 10, p. 107601, 2003.
- [6] *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*. p.23-28, H. Mathieu et H. Fanet, 6 ème ed., 2009.
- [7] *Physics of semi-conductors devices*. p.16, S. M. Sze, K. K. Ng, 2006.
- [8] L. Malikova, W. Krystek, and F. H. Pollak, "Temperature dependence of the direct gaps of znse and zn(0.56) cd(0.44)se," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 3, p. 1819, 1996.
- [9] A. D. Bristow, N. Rotenberg, and H. M. van Driel, "Two-photon absorption and kerr coefficient of silicon for 850-2200nm," *Appl. Phys. Letters*, vol. 90, no. 191104, p. 1, 2007.
- [10] D. H. Reitze, T. R. Zhang, W. M. Wood, and M. C. Downer, "Two-photon spectroscopy of silicon using femtosecond pulses at above-gap frequencies," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 7, no. 1, p. 84, 1990.
- [11] A. P. Joglekar, H. Liu, E. Meyhofer, G. Mourou, and A. J. Hunt, "Optics at critical intensity : Applications to nanomorphing," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 101, no. 16, p. 5856, 2004.
- [12] H. Ki and J. Mazumder, "Numerical simulation of femtosecond laser interaction with silicon," *J. Laser Appl.*, vol. 17, no. 110, 2005.
- [13] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde, "Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 20, p. 14186, 1995.
- [14] C. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, "Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 6, p. 454, 1983.
- [15] L. Zhigilei, "Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation," *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 3, p. 339, 2003.

- [16] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and V. T. Tikhonchuk, "Ablation of solids by femtosecond lasers : Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics," *Phys. Plasma*, vol. 9, no. 3, p. 949, 2002.
- [17] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell, "Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 19, p. 13167, 2000.
- [18] N. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. Hertel, W. Marine, and E. Campbell, "A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials : The problem of coulomb explosion," *Appl. Phys. A*, vol. 81, no. 2, p. 345, 2005.
- [19] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, "Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids," *Appl. Phys. A*, vol. 63, no. 2, p. 109, 1996.
- [20] L. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 5, p. 1307, 1965.
- [21] M. Abramowitz and A. I. Stegun, "Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables, 9th printing," p.295-319, 1972.
- [22] M. Gertsvolf, H. Jean-Ruel, P. P. Rajeev, D. D. Klug, D. M. Rayner, , and P. B. Corkum, "Orientation-dependent multiphoton ionization in wide band gap crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 24, p. 243001, 2008.
- [23] M. V. Fischetti, D. J. DiMaria, S. D. Brorson, T. N. Theis, and J. R. Kirtley, "Theory of high-field electron transport in silicon dioxide," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 12, p. 8124, 1985.
- [24] A. Couairon, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz, "Filamentation and damage in fused silica induced by tightly focused femtosecond laser pulses," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 12, p. 125435, 2005.
- [25] P. P. Rajeev, M. Gertsvolf, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, "Field dependent avalanche ionization rates in dielectrics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 083001, 2009.
- [26] P. P. Rajeev, M. Gertsvolf, E. Simova, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Memory in nonlinear ionization of transparent solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 25, p. 253001, 2006.
- [27] D. Grojo, M. Gertsvolf, T. B. S. Lei, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Exciton seeded multiphoton ionization in bulk SiO_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 212301, 2010.
- [28] S. Pearl, N. Rotenberg, and H. M. van Driel, "Three photon absorption in silicon for 2300-3300 nm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 131102, 2008.
- [29] P. Agostini and G. Petite, "Photoelectric effect under strong irradiation," *Contemp. Phys.*, vol. 29, no. 1, p. 57, 1988.
- [30] C. Zener, "A theory of electrical breakdown of solid dielectrics," *Proc. R. Soc. A*, vol. 145, p. 523, 1934.
- [31] M. Gertsvolf, M. Spanner, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Demonstration of attosecond ionization dynamics inside transparent solids," *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 43, p. 131002, 2010.
- [32] A. V. Mitrofanov, A. J. Verhoef, E. E. Serebryannikov, J. Lumeau, L. Glebov, A. M. Zheltikov, and A. Baltuska, "Optical detection of attosecond ionization induced by a few-cycle laser field in transparent dielectric material," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 147401, 2011.

- [33] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 4, p. 1749, 1996.
- [34] P. Martin, S. Guizard, P. Daguzan, G. Petite, P. D'Oliveira, P. Meynadier, and M. Perdrix, "Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 9, p. 5799, 1997.
- [35] S. K. Sundaram and E. Mazur, "Lasers probe ultrafast lattice dynamics," *Nature Mat.*, vol. 1, no. 4, p. 217, 2002.
- [36] V. K. Khanna, "Physical understanding and technological control of carrier lifetimes in semiconductor materials and devices :a critique of conceptual development, state of the art and applications," *Progr. Quant. Electro.*, vol. 29, p. 59, 2009.
- [37] T. Sjodin, H. Petek, and H. Dai, "Ultrafast carrier dynamics in silicon : A two-color transient reflection grating study on a (111) surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 25, p. 5664, 1998.
- [38] H. M. van Driel, "Kinetics of high-density plasmas generated in si by 1060 nm and 530 mm picosecond laser pulses," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 15, p. 8166, 1987.
- [39] H. Kalt and M. Rinker, "Band-gap renormalization in semiconductors with multiple inequivalent valleys," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 3, p. 1139, 1992.
- [40] *Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors*. R. Zimmermann, p.5-86, 1988.
- [41] C. N. Berglund and R. J. Powell, "Photoinjection into sio₂ : Electron scattering in the image force potential well," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 573, 1971.
- [42] B. Poumellec, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz, "Femtosecond laser irradiation stress induced in pure silica," *Opt. Express*, vol. 9, no. 1070, 11.
- [43] A. Vailionis, E. G. Gamaly, V. Mizeikis, W. Yang, A. V. Rode, and S. Juodkazis, "Evidence of superdense aluminium synthesized by ultrafast microexplosion," *Nature Comm.*, vol. 2, no. 445, 2011.
- [44] E. G. Gamaly, S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V. T. Tikhonchuk, "Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid : Confined microexplosion and void formation," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 21, p. 214101, 2006.
- [45] E. N. Glezer and E. Mazur, "Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 7, p. 882, 1997.
- [46] S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin, "Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics," *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 7, p. 1695, 2004.
- [47] A. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou, "Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 19, p. 3883, 1999.
- [48] M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond optical breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 4076, 1998.
- [49] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, P. P. Rajeev, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 1, p. 014104, 2005.

- [50] B. Pommellec, M. Lancry, A. Chahid-Erraji, and P. G. Kazansky, "Modification thresholds in femtosecond laser processing of pure silica : review of dependencies on laser parameters," *Opt. Mat. Express*, vol. 1, no. 4, p. 766, 2011.
- [51] K. Mishchik, A. Ferrer, A. R. de la Cruz, A. Mermillod-Blondin, C. Maucclair, Y. Ouerdane, A. Boukenter, J. Solis, and R. Stoian, "Photoinscription domains for ultrafast laser writing of refractive index changes in bk7 borosilicate crown optical glass," *Opt. Mat. Express*, vol. 3, no. 1, p. 67, 2013.
- [52] C. Maucclair, G. Cheng, N. Huot, E. Audouard, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and R. Stoian, "Dynamic ultrafast laser spatial tailoring for parallel micromachining of photonic devices in transparent materials," *Opt. Express*, vol. 17, no. 5, p. 3531, 2009.
- [53] D. Grojo, M. Gertsvolf, H. Jean-Ruel, S. Lei, L. Ramunno, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Self-controlled formation of microlenses by optical breakdown inside wide-band-gap materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 24, p. 243118, 2008.
- [54] T. Barillot, D. Grojo, M. Gertsvolf, S. L. D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "High refractive index modification of sio2 created by femtosecond laser nanostructuring," *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 43, p. 125401, 2010.
- [55] G. Cheng, K. Mishchik, C. Maucclair, E. Audouard, and R. Stoian, "Ultrafast laser photoinscription of polarization sensitive devices in bulk silica glass," *Opt. Express*, vol. 17, no. 12, p. 9515, 2009.
- [56] M. Lancry, B. Pommellec, A. Chahid-Erraji, M. Beresna, and P. G. Kazansky, "Dependence of the femtosecond laser refractive index change thresholds on the chemical composition of doped-silica glasses," *Opt. Mat. Express*, vol. 1, no. 4, p. 711, 2011.
- [57] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 14, p. 1867, 2005.
- [58] C. Hnatovsky, E. Simova, P. P. Rajeev, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and R. S. Taylor, "Femtosecond laser writing of porous capillaries inside fused silica glass," *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 11, p. 1459, 2007.
- [59] R. Lebrun, *Etude et réalisation d'oscillateurs paramétriques pour l'émission dans l'infrarouge*. PhD thesis, Paris-Sud Centre d'Orsay, 2002.
- [60] *Systèmes femtosecondes p.327-329*. P. Laporte and F. Salin, 2001.
- [61] J. Herz, V. Siffrin, A. E. Hauser, A. U. Brandt, T. Leuenberger, H. Radbruch, F. Zipp, and R. A. Niesner, "Expanding two-photon intravital microscopy to the infrared by means of optical parametric oscillator," *Biophys. J.*, vol. 98, no. 4, p. 715, 2010.
- [62] M. N. Slipchenko and J. Cheng, "Opo-based multimodal nonlinear optical microscopy," in *Conference on Lasers and Electro-Optics 2010, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America), paper AMB3*, 2010.
- [63] L. Kong, M. Ji, G. R. Holtom, D. Fu, C. W. Freudiger, and X. S. Xie, "Multicolor stimulated raman scattering microscopy with a rapidly tunable optical parametric oscillator," *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 2, p. 145, 2013.
- [64] A. J. Henderson, R. Stafford, J. H. Miller, F. K. Tittel, A. Kosterev, and T. Killian, "Spectral control of cw opos and their application to mid-infrared spectroscopy," in *Conference of Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis*, Nevada, 2006.
- [65] E. Kovalchuk, *Optical parametric oscillators for precision IR spectroscopy and metrology*. PhD thesis, Berlin, 2006.

- [66] A. Berrou, *Développement d'un oscillateur paramétrique optique pour la spectroscopie des gaz et ses applications*. PhD thesis, Onera-Palaiseau, 2008.
- [67] D. Mondelain, *LIDAR linéaire et nonlinéaire dans l'infrarouge moyen*. PhD thesis, Université Claude bernard - Lyon I, 2001.
- [68] Y. Okada, M. Yorozu, and A. Endo, "Development of a compact lidar system using opo," *Proc. SPIE*, vol. 3104, no. 257, 1997.
- [69] J. P. Cariou and J. P. Bouzinac, "Application des laser telecom aux besoins militaire," *Office Nationale d'étude et de recherche aérospatiales, ONERA-TP 02-06*, 2002.
- [70] F. Salin, P. Georges, G. L. Saux, G. Roger, and A. Brun, "Autocorrélation interférométrique monocoup d'impulsions femtosecondes," *Rev. Phys. Appl.*, vol. 22, p. 1613, 1987.
- [71] A. E. Siegman, "Defining, measuring, and optimizing laser beam quality," *Laser resonators and coherent optics : Modeling, Technology and Applications*, no. 1868, 1993.
- [72] S. W. Winkler, I. M. Burakov, R. Stoian, N. M. Bulgakova, A. Husakou, A. Mermillod-Blondin, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, and I. V. Hertel, "Transient response of dielectric materials exposed to ultrafast laser radiation," *Appl. Phys. A*, vol. 84, no. 4, p. 413, 2006.
- [73] McGraw-Hill, "Handbook of optics," 3rd, vol. 4, 2009.
- [74] <http://refractiveindex.info>, Mikhail Polyanskiy.
- [75] Schott technical information document TIE-29, *Refractive index and dispersion*, 2007.
- [76] R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, and R. X. Fischer, "Refractive index and dispersion of fluorides and oxides," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 31, no. 4, 2002.
- [77] C. Ngô and H. Ngô, *Physique des semi-conducteurs*, vol. 4. Dunod, 1998.
- [78] *Vibrational spectroscopy of solids*. P. Miles and A. Sherwood, 1973.
- [79] <http://www.tydexoptics.com/pdf/Si.pdf>.
- [80] *Physical principles of far-infrared radiation*. L. Laurence and C. Robinson, 1973.
- [81] Q. Lin, J. Zhang, G. Piredda, R. W. Boyd, P. M. Fauchet, and G. P. Agrawal, "Dispersion of silicon nonlinearities in the near infrared region," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 021111, 2007.
- [82] W. Q. He, C. H. Gu, and W. Z. Shen, "Direct evidence of kerr-like nonlinearity by femtosecond z-scan technique," *Opt. Express*, vol. 14, no. 12, p. 5476, 2006.
- [83] K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, no. 3, p. 302, 1966.
- [84] C. Hnatovsky and R. S. Taylor, "High resolution study of photoinduced modification in fused silica produced by a tightly focused femtosecond laser beam in the presence of aberrations," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 013517, 2005.
- [85] R. W. Boyd, "Nonlinear optics," 3rd ed. Academic press, 2008.
- [86] T. D. Krauss and F. W. Wise, "Femtosecond measurement of nonlinear absorption and refraction in cds, znse and zns," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 1735, 1994.
- [87] R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, "Nonlinear refractive index of optical crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 3337, 1989.
- [88] D. Milam, M. J. Weber, and A. J. Glass, "Nonlinear refractive index of fluoride crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, no. 822, 1977.

- [89] A. Couairon and A. Mysyrowicz, "Femtosecond filamentation in transparent media," *Phys. Rep.*, vol. 441, p. 47, 2007.
- [90] *The principles of nonlinear optics*. Y. R. Shen, 1984.
- [91] K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, "Writing waveguides in glass with a femtosecond laser," *Opt. Lett.*, vol. 21, no. 21, p. 1729, 1996.
- [92] H. R. Reiss, "Limits on tunneling theories of strong-field ionization," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 043002, 2008.
- [93] H. R. Reiss, "Novel phenomena in very-low-frequency strong fields," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 143003, 2009.
- [94] M. C. Thompson, H. Badakov, A. M. Cook, J. B. Rosenzweig, R. Tikhoplav, G. Travish, I. Blumenfeld, M. J. Hogan, R. Ischebeck, N. Kirby, R. Siemann, D. Walz, P. Muggli, A. Scott, and R. B. Yoder, "Breakdown limits on gigavolt-per-meter electron-beam-driven wakefields in dielectric structures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 214801, 2008.
- [95] "A decade in attosecond science," *Photonics Spectra*, vol. 45, p. 42, 2011.
- [96] A. P. Joglekar, H. Liu, G. J. Spooner, E. Meyhofer, G. Mourou, and A. J. Hunt, "A study of the deterministic character of optical damage by femtosecond laser pulses and applications to nanomachining," *Appl. Phys. B : Lasers Opt.*, vol. 77, p. 25, 2003.
- [97] N. Sanner, O. Uteza, B. Chimier, M. Sentis, P. Lassonde, F. Legare, and J. C. Kieffer, "Toward determinism in surface damaging of dielectrics using few-cycle laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 071111, 2010.
- [98] M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek, and F. Krausz, "Precision laser ablation of dielectrics in the 10-fs regime," *Appl. Phys. A*, vol. 68, no. 3, p. 369, 1999.
- [99] S. Leyder, D. Grojo, P. Delaporte, W. Marine, M. Sentis, and O. Uteza, "Non-linear absorption of focused femtosecond laser pulses at 1300 nm inside silicon : Independence on doping concentration," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 278, pp. 13–18, 2013.
- [100] D. von der Linde and H. Schuler, "Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, no. 1, p. 216, 1996.
- [101] L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz, "Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 186601, 2002.
- [102] R. L. Sutherland, "Hanbook of nonlinear optics," *Marcel Dekker inc.*, 1996.
- [103] B. Mangote, L. Gallais, M. Commandré, M. Mende, L. Jensen, H. Ehlers, M. Jupé, D. Ristau, A. Melninkaitis, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, S. Kicas, T. Tolenis, and R. Drazdys, "Femtosecond laser damage resistance of oxide and mixture oxide optical coatings," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 9, p. 1478, 2012.
- [104] A. Wu, I. Chowdhury, and X. Xu, "Femtosecond laser absorption in fused silica : Numerical and experimental investigation," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 085128, 2005.
- [105] F. Quéré, S. Guizard, and P. Martin, "Time-resolved study of laser-induced breakdown in dielectrics," *Europhys. Lett.*, vol. 56, no. 138, 2001.
- [106] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 4, p. 1749, 1996.
- [107] *Les semi-conducteurs : de l'électron aux dispositifs*. C. Ngô and H. Ngô, 1998.
- [108] *Electronic properties of materials*. R. E. Hummel, 3rd ed., 2001.

- [109] I. Bogatyrev, D. Grojo, P. Delaporte, S. Leyder, M. Sentis, W. Marine, and T. Itina, "Non-linear absorption of 1300 nm wavelength femtosecond laser pulses inside semiconductors : Fdtd-ttm combined computational study," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 10, p. 103106, 2011.
- [110] D. Macdonald and A. Cuevas, "Trapping of minority carriers in multicrystalline silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 12, p. 1710, 1999.
- [111] W. H. P. Pernice, C. Schuck, M. Li, and H. X. Tang, "Carrier and thermal dynamics of silicon photonic resonators at cryogenic temperatures," *Opt. Express*, vol. 19, no. 4, p. 3290, 2011.
- [112] J. Peng, D. Grojo, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Control of energy deposition in femtosecond laser dielectric interactions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 161105, 2013.
- [113] V. V. Kononenko, V. V. Konov, and E. M. Dianov, "Delocalization of femtosecond radiation in silicon," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 16, p. 3369, 2012.
- [114] K. Itoh, W. Watanabe, S. Nolte, and C. B. Schaffer, "Ultrafast processes for bulk modification of transparent materials," *MRS Bulletin*, vol. 31, no. 8, p. 620, 2006.
- [115] C. Florea and K. A. Winick, "Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses," *J. Lightwave Technology*, vol. 21, no. 1, p. 246, 2003.
- [116] R. Osellame, G. D. Valle, N. Chiodo, S. Taccheo, P. Laporta, O. Svelto, and G. Cerullo, "Lasing in femtosecond laser written optical waveguides," *Appl. Phys. A*, vol. 93, p. 17, 2008.
- [117] K. Sugioka, Y. Cheng, and K. Midorikawa, "3d micromachining of photosensitive glass by femtosecond laser for microreactor manufacture," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 3, p. 397, 2004.
- [118] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, "Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly- focused femtosecond laser pulses," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 11, p. 1784, 2001.
- [119] G. Papon, *Nanostructuration des propriétés optiques linéaires et non-linéaire d'un verre photosensible par laser femtoseconde*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2012.
- [120] L. Hoffart, O. Utéza, N. Sanner, F. Matontia, M. Sentis, B. Ridings, and J. Conrath, "Nouvelle approche de détermination du seuil d'endommagement de tissus biologiques par laser femtoseconde : intérêt et application à la chirurgie de la cornée," *J. d'Ophthalmologie*, vol. 33, p. 610, 2010.
- [121] T. Gorelik, M. Will, S. Nolte, A. Tuennermann, and U. Glatzel, "Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz," *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 3, p. 309, 2003.
- [122] F. M. Bain, W. F. Silva, A. A. Lagatsky, R. R. Thomson, N. D. Psaila, A. K. Kar, W. Sibbett, D. Jaque, and C. T. A. Brown, "Microspectroscopy of ultrafast laser inscribed channel waveguides in yb :tungstate crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 14, p. 141108, 2011.
- [123] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, "Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology," *Appl. Phys. A*, vol. 74, no. 1, p. 19, 2002.
- [124] Y. Peng, D. Zhang, H. Chen, Y. Wen, S. Luo, L. Chen, K. Chen, and Y. Zhu, "Differences in the evolution of surface-microstructured silicon fabricated by femtosecond laser pulses with different wavelength," *Appl. Opt.*, vol. 51, no. 5, p. 635, 2012.

- [125] J. Zhu, G. Yin, M. Zhao, D. Chen, and L. Zhao, "Evolution of silicon surface microstructures by picosecond and femtosecond laser irradiations," *Appl. Surf. Science*, vol. 245, no. 1, p. 102, 2005.
- [126] J. Bonse and J. Krüger, "Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 3, p. 034903, 2010.
- [127] J. E. Carey, *Femtosecond-laser Microstructuring of Silicon for Novel Optoelectronic Devices*. PhD thesis, Harvard University, 2004.
- [128] M. Halbwax, T. Sarnet, J. Hermann, P. Delaporte, M. Sentis, L. Fares, and G. Haller, "Micromachining of semiconductor by femtosecond laser for integrated circuit defect analysis," *Appl. Surf. Science*, vol. 254, no. 4, p. 911, 2007.
- [129] J. E. Carey, C. H. Crouch, M. Shen, and E. Mazur, "Visible and near-infrared responsiveness of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 14, p. 1773, 2005.
- [130] J. I. Mitchell, C. Tansarawiput, E. A. Stach, C. Yang, X. Xu, M. Qi, S. J. Park, C. A. Watson, and P. Srisungsitthisunti, "Laser direct write of silicon nanowires," *Opt. Eng.*, vol. 50, no. 10, p. 104301, 2011.
- [131] T. Sarnet, J. E. Carey, and E. Mazur, "From black silicon to photovoltaic cells, using short pulse lasers," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1464, 2012.
- [132] V. V. Iyengar, B. K. Nayak, K. L. More, H. M. Meyer, M. D. Biegalski, J. V. Li, and M. C. Gupta, "Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 10, p. 2745, 2011.
- [133] M. Halbwax, T. Sarnet, P. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosa, V. Ver-visch, I. Perichaud, and S. Martinuzzi, "Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser : Application to silicon photovoltaic cells fabrication," *Proc. on Advanced Materials and Concepts for Photovoltaics*, vol. 516, no. 20, p. 6795, 2008.
- [134] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, and H. Soder, "Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation," *Appl. Surf. Science*, vol. 253, p. 8075, 2007.
- [135] B. M. Cowan, "Optical damage threshold of silicon for ultrafast infrared pulses," *Proc. SPIE Laser-Induced Damage in Optical Materials*, vol. 6720, 2007.
- [136] T. Her, R. J. Finlay, C. Wu, and E. Mazur, "Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon," *Appl. Phys. A*, vol. 70, p. 383, 2000.
- [137] A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, and D. H. Lowndes, "Laser ablation and column formation in silicon under oxygen-rich atmospheres," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, p. 3018, 2000.
- [138] T. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur, "Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 12, p. 1673, 1998.
- [139] C. B. Schaffer, A. Brodeur, J. F. García, and E. Mazur, "Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy," *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 2, p. 93, 2001.
- [140] G. D. Marshall, M. Ams, and M. J. Withford, "Direct laser written waveguide-bragg gratings in bulk fused silica," *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 18, p. 2690, 2006.
- [141] V. Apostolopoulos, L. Laversenne, T. Colomb, C. Depeursinge, R. P. S. ad M. Pollnau, R. Osellame, G. Cerullo, and P. Laporta, "Femtosecond-irradiation-induced refractive-index changes and channel waveguiding in bulk ti :sapphire," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 7, p. 1122, 2004.

- [142] Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado, "Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching," *Opt. Express*, vol. 12, no. 10, p. 2120, 2004.
- [143] D. Wortmann, J. Gottmann, N. Brandt, and H. Horn-Solle, "Micro- and nanostructures inside sapphire by fs-laser irradiation and selective etching," *Opt. Express*, vol. 16, no. 3, p. 1517, 2008.
- [144] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and Baumgartel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 11, p. 3612, 1990.
- [145] C. Li, X. Shi, J. Shi, F. Chen, and Y. Zhang, "Photoinduced multiple microchannels inside silicon produced by a femtosecond laser," *Appl. Phys. B*, vol. 98, no. 2, p. 377, 2012.
- [146] A. H. Nejadmalayeri, P. R. Herman, J. Burghoff, M. Will, S. Nolte, and A. Tunnermann, "Inscription of optical waveguides in crystalline silicon by mid-infrared femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 9, p. 964, 2005.
- [147] Y. Deng, H. Ouyang, P. M. Fauchet, and W. H. Knox, "Three-dimensional femtosecond photochemical etching in silicon," in *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies, Technical Digest (CD) (OSA)*, paper CTuB2., 2006.
- [148] B. Delobelle, F. Courvoisier, and P. Delobelle, "Morphology study of femtosecond laser nano-structured borosilicate glass using atomic force microscopy and scanning electron microscopy," *Optic and Laser Eng.*, vol. 48, no. 5, p. 616, 2011.
- [149] Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, and K. Miura, "Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser," *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 6, p. 646, 2006.
- [150] R. S. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova, D. M. Rayner, M. Mehandale, V. R. Bhardwaj, and P. B. Corkum, "Ultra-high resolution index of refractive profiles of femtosecond laser modified silica structures," *Opt. Express*, vol. 11, no. 7, p. 775, 2003.
- [151] D. Homoelle, S. Wielandy, A. L. Gaeta, N. F. Borrelli, and C. Smith, "Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 24, no. 18, p. 1311, 1999.
- [152] A. Zoubir, M. Richardson, L. Canioni, A. Brocas, and L. Sarger, "Optical properties of infrared femtosecond laser-modified fused silica and application to waveguide fabrication," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 22, no. 10, p. 2138, 2005.
- [153] A. Pasquarello and R. Car, "Identification of raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 23, p. 5145, 1998.
- [154] J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud, and D. M. Krol, "Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 21, p. 1726, 2001.
- [155] M. Lancry, B. P. R. Desmarchelier, and B. Bourguignon, "Oriented creation of anisotropic defects by ir femtosecond laser scanning in silica," *Opt. Mat. Express*, vol. 2, no. 12, p. 1809, 2012.
- [156] H. Sun, S. Juodkasis, M. Watanabe, S. Matsuo, and H. M. J. Nishii, "Generation and recombination of defects in vitreous silica induced by irradiation with a near-infrared femtosecond laser," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, p. 3450, 2000.
- [157] J. B. Lonza, S. M. Avanesyan, S. C. Langford, and J. T. Dickinson, "Color center formation in soda-lime glass with femtosecond laser pulses," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 7, p. 4332, 2003.

- [158] V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, "Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 5, p. 057404, 2006.
- [159] D. G. Papazoglou and S. Tzortzakis, "In-line holography for the characterization of ultrafast laser filamentation in transparent media," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 4, p. 041120, 2008.
- [160] Q. Sun, H. Jiang, Y. Liu, Z. Wu, H. Yang, and Q. Gong, "Measurement of the collision time of dense electronic plasma induced by a femtosecond laser in fused silica," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 3, p. 320, 2005.
- [161] A. Mermillod-Blondin, J. Bonse, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, Y. P. Meshcheryakov, N. M. Bulgakova, E. Audouard, and R. Stoian, "Dynamics of femtosecond laser induced voidlike structures in fused silica," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, p. 041911, 2009.
- [162] A. Douin, V. Pouget, M. D. Matos, D. Lewis, P. Perdu, and P. Fouillat., "Time resolved imaging using synchronous picosecond photoelectric laser stimulation," *Microelect. Reliab.*, vol. 46, no. 9-11, p. 1514, 2006.