



HAL
open science

Développement de l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICPMS pour l'analyse sub-micrométrique d'échantillons solides

Chirelle Jabbour

► **To cite this version:**

Chirelle Jabbour. Développement de l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICPMS pour l'analyse sub-micrométrique d'échantillons solides . Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2016. Français. NNT: . tel-01412949

HAL Id: tel-01412949

<https://cea.hal.science/tel-01412949>

Submitted on 9 Dec 2016

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

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

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Développement de l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICPMS pour l'analyse sub-micrométrique d'échantillons solides.

Par Chirelle JABBOUR

Thèse de doctorat de Chimie physique et chimie analytique

Dirigée par Frédéric CHARTIER

Présentée et soutenue publiquement le 21 Novembre 2016

Devant un jury composé de :

M. PECHEYRAN Christophe, Ingénieur de recherche, UPPA	Rapporteur
M. DUTOUQUET Christophe, Ingénieur de recherche, INERIS	Rapporteur
M. OMENETTO Nicolo, Professeur, Université de Floride, Orlando	Examineur
M. WALTER Philippe, Professeur, UPMC, LAMS	Examineur
Mme JABER Maguy, Professeur, UPMC, LAMS	Examinatrice
M. ETCHEBERRY Arnaud, Directeur de recherche, UVSQ	Examineur
M. CHARTIER Frédéric, Directeur de recherche, CEA Saclay	Directeur de thèse
M. LACOUR Jean-Luc, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Invité

« Ce n'est pas à dire que nous soyons par nous-mêmes capables de concevoir quelque chose comme venant de nous-mêmes. Notre capacité, au contraire, vient de Dieu »

Deuxième Lettre de Saint Paul Apôtre aux Corinthiens – Chapitre 3, verset 5.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire (LANIE) et du Laboratoire d'ingénierie des Surfaces et Lasers (LISL) au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Saclay. L'ensemble des travaux a été financé par la région Ile de France et le DIM Analytics.

Je tiens tout d'abord à remercier Gilles MOUTIERS et Fanny BALBAUD, les chefs du Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS) pour leur accueil et leur confiance.

Je souhaite remercier Thomas VERCOUTER, chef du LANIE et Hicham MASKROT, chef du LISL, de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires. Je tiens également à les remercier pour la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordées et qui ont ainsi permis la réalisation de ces travaux.

Je tiens à exprimer ma chaleureuse reconnaissance à mon directeur de thèse Frédéric CHARTIER. Merci Frédéric pour tout ce que tu m'as appris, pour ta disponibilité et ta confiance. Tes conseils ainsi que nos discussions presque journalières m'ont permis de mieux appréhender les différents aspects du sujet et de mener à bien ce travail.

Je remercie également mes encadrants qui m'ont accompagnée pendant ces trois années : Jean-Luc LACOUR, Michel TABARANT et Alexandre SEMEROK. Merci Jean-Luc pour ta disponibilité, pour les astuces que tu m'as apprises concernant le montage expérimental et pour nos discussions scientifiques enrichissantes. Michel, je te remercie pour ton encouragement constant pendant ces trois années ainsi que pour ton aide dans la conception de la manip et dans les essais d'analyse. Merci pour ta disponibilité et pour l'énergie positive que tu m'as donnée à chaque fois que j'étais inquiète et stressée. Merci Alexandre pour nos discussions « physiques » très intéressantes des codes de modélisation, des lasers, des résultats... Merci pour tes explications et pour tes encouragements pendant ces trois années.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'Institut Lavoisier (ILV) à l'Université de Versailles Saint-Quentin (UVSQ). Je remercie mon co-directeur de thèse Arnaud ETCHEBERRY pour nos discussions et pour ses conseils qui m'ont permis d'avancer dans

mon travail. Je remercie également Damien AUREAU pour son intérêt et sa contribution à mon travail, pour nos discussions ainsi que pour nos expériences réalisées ensemble. Je remercie de même Muriel BOUTTEMY pour les expériences Nano-Auger et MEB réalisés au sein de l'ILV.

Je remercie aussi tous les membres de mon jury : Mr. Christophe PECHEYRAN et Mr. Christophe DUTOUQUET de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de mon travail. Je remercie également Mr. Nicolo OMENETTO, Mr. Philippe WALTER et Mme Maguy JABER d'avoir accepté d'être examinateurs de mes travaux de thèse. Merci à vous tous pour vos conseils.

Je remercie le DIM Analytics et la région Ile de France pour le financement de mon travail pendant ces trois années. De même, je remercie Scientec, constructeur de l'AFM, notamment Mr. Emmanuel LEPLEUX et Mr. Louis PACHECO pour leur aide et pour leur implication dans mon travail.

J'adresse mes remerciements à Mr. François GENSDARMES, chef du laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols à l'institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) pour nos discussions et nos essais de collecte et d'analyse des particules ablatées. Je remercie Youri ROUSSEAU du CEA-NIMBE pour les essais de caractérisation des particules ablatées par microscopie électronique à transmission. Merci aussi à Mme Patricia BEAUNIER du Service de microscopie électronique à l'Université Pierre et Marie Curie pour les analyses de particules réalisées au sein de son laboratoire.

Je remercie Martine ROUSSEAU, secrétaire du LANIE, pour son aide, sa bonne humeur constante et son efficacité pendant ces trois années de thèse. Merci pour tout Martine, t'as toujours facilité et arrangé les choses d'une façon impeccable. Je remercie chaleureusement le personnel des deux laboratoires LANIE et LISL des deux bâtiments 391 et 467. Je ne peux pas nommer tout le monde sinon je ne terminerais jamais. Merci à chacun et chacune d'entre vous. Vous étiez une famille pour moi en France, vous avez rendu ces trois années très agréables. Merci pour votre bonne humeur, pour vos encouragements, pour votre aide, pour vos conseils...Merci beaucoup.

Je remercie mes collègues du bureau (le pigeonier) avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse : Pigeon Slurp (Elodie), Pigeon Bisounours (Marion), Pigeon Otaké (Evelyne), Pigeon Gardien (Sébastien), Pigeon Pala (Axel), Pigeon Cougar (Jean-Philippe), Pigeon Tache

(Brice), Pigeon Bizarre (Benoit), Pigeon Panda (Fanny), la mouette (Mylène), Vautour (Laurent), Grive (Eduardo), Pingouin (Anaïs)... Merci aussi aux anciens collègues Imane, Amélie, Ludovic, Mathias, Yasmine, Gwendolyne, Florence ... Je sais que j'étais et je resterai toujours votre chef préférée ☺.

J'adresse mes remerciements à Hawa et Fernando, mes collègues et mes amis du labo. Merci pour votre amitié et votre soutien. Merci pour nos repas ensemble, nos blagues, nos petites réunions... Hawa, merci pour les cours à la gym ensemble et pour le parasite de ton rire que j'ai toujours dans les cartographies AFM : p

Merci à Julien pour son aide et son implication dans mon travail pendant son stage de six mois au sein du laboratoire. Je te souhaite tout le bonheur pour la suite de ta carrière professionnelle. De même, je souhaite un bon courage à Jérôme, à qui je passe le relais de cette thèse. Je suis sûre que tu assureras une très bonne continuation de ce sujet.

Je remercie mes amis libanais en France : Maria, Bakhos, Perla, Rami, Marc, Rémie, Rita-Maria... pour votre soutien permanent et vos encouragements, vous étiez un réconfort et un soutien pour moi.

Le grand merci est pour ma famille, mon père, ma mère, ma sœur, mon beau-frère et mon frère. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi. Merci pour vos encouragements pendant tout mon cursus universitaire. Je remercie Dieu de vous avoir dans ma vie.

Enfin, je finirai par la personne qui me complète, ma deuxième moitié. Merci Jimmy pour tes encouragements, ton soutien et ta présence à mes côtés tout au long de ces trois années malgré la distance qui nous sépare. T'as partagé avec moi tous les moments de cette thèse et t'as toujours su trouver les mots justes pour m'encourager. Il n'y a pas de mots suffisants pour te remercier...

Résumé

Une technique d'ablation laser dite en champ proche a été développée pour l'analyse chimique d'échantillons solides à l'échelle sub-micrométrique. Cette technique combine un laser Nd:YAG nanoseconde, un microscope à force atomique AFM et un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICPMS). Afin d'améliorer la résolution spatiale de la technique d'ablation laser classique, l'effet de champ proche, consistant à amplifier l'énergie du laser très localement a été mis à profit. Cet effet est obtenu par illumination, par un faisceau laser, de la pointe conductrice de l'AFM placée à quelques nanomètres (5-30 nm) de la surface d'un échantillon. En appliquant cette technique d'ablation sur des échantillons conducteurs, l'or et le tantale, et un échantillon semi-conducteur, le silicium, une résolution latérale de 100 nm et des profondeurs de quelques nanomètres ont été obtenues.

Deux codes numériques développés au laboratoire ont permis l'étude de deux phénomènes intervenant aux alentours de la pointe : l'amplification du champ électrique du laser par effet de pointe, et le chauffage induit par le laser à la surface de l'échantillon. L'influence des principaux paramètres opératoires sur ces deux phénomènes d'amplification et de chauffage a été étudiée.

Une étude expérimentale multiparamétrique a été réalisée afin d'étudier l'influence des différents paramètres (fluence du laser, longueur d'onde, nombre de tirs, distance pointe-échantillon, nature et dimensions de la pointe, nature de l'échantillon) sur l'efficacité d'ablation, sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée. Les résultats expérimentaux obtenus en termes de dimensions de cratères sont en bon accord avec les données théoriques des codes.

Enfin, des premières analyses de la matière ablatée en mode "hors-ligne" ont été effectuées par l'ICPMS. Des premiers essais de caractérisation par microscopie électronique à transmission des particules ablatées ont montré des nanoparticules d'or de diamètre compris entre 50 et 200 nm.

Mots clés : ablation laser, champ proche, ICPMS, analyse sub-micrométrique, résolution nanométrique, distance pointe-échantillon, effet d'amplification de pointe.

Abstract

A near field laser ablation method was developed for chemical analysis of solid samples at sub-micrometric scale. This analytical technique combines a nanosecond laser Nd:YAG, an Atomic Force Microscope (AFM), and an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICPMS). In order to improve the spatial resolution of the laser ablation process, the near-field enhancement effect was applied by illuminating, by the laser beam, the apex of the AFM conductive sharp tip maintained at a few nanometers (5 to 30 nm) above the sample surface. The interaction between the illuminated tip and the sample surface enhances locally the incident laser energy and leads to the ablation process. By applying this technique to conducting gold and tantalum samples, and semiconducting silicon sample, a lateral resolution of 100 nm and depths of a few nanometers were demonstrated.

Two home-made numerical codes have enabled the study of two phenomena occurring around the tip: the enhancement of the laser electrical field by tip effect, and the induced laser heating at the sample surface. The influence of the main operating parameters on these two phenomena, amplification and heating, was studied.

An experimental multi-parametric study was carried out in order to understand the effect of different experimental parameters (laser fluence, laser wavelength, number of laser pulses, tip-to-sample distance, sample and tip nature) on the near-field laser ablation efficiency, crater dimensions and amount of ablated material. The experimental results obtained in terms of crater sizes are in good agreement with the theoretical results of these codes.

Finally, preliminary offline analyses of the ablated material were carried out by ICPMS. The first characterization tests by transmission electron microscopy of the ablated particles showed gold nanoparticles with diameter ranging between 50 and 200 nm.

Keywords: laser ablation, near-field, ICPMS, sub-micrometric analysis, nanoscale resolution, tip-to-sample distance, tip enhancement effect.

TABLE DE MATIERE

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	7
Partie I : Rappels et généralités	8
Partie II : Etude bibliographique	11
II. Ablation laser	12
II.1 Propriétés d'un faisceau laser	12
II.2 Interaction laser-matière	13
II.3 Mécanismes de formation de particules	19
II.4 Ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (AL-ICPMS) : avantages et inconvénients	23
III. Microscopie à balayage de pointe (SPM)	30
III.1 Microscope à effet tunnel (STM)	31
III.2 Microscope à force atomique (AFM)	33
IV. Couplage de l'AL avec la microscopie optique en champ proche	39
IV.1 Principe de l'ablation laser en champ proche	40
IV.2. Principe de l'ablation laser en champ proche en mode "aperture"	40
IV.3. Principe de l'ablation laser en champ proche en mode "apertureless"	48
Conclusion	65
Références bibliographiques	67
Chapitre II : Instrumentation et Expérimentation	79
I. Instrumentation	79
I.1 Laser	79
I.2 Microscope à force atomique : AFM	81
I.3 Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	82
II. Expérimentation	85
II.1 Dispositif optique	85
II.2 Pointes AFM	87
II.3 Echantillons testés	88

II.4 Mode de fonctionnement de l'AFM utilisé	90
II.5 Méthodologie expérimentale	91
Conclusion	93
Références Bibliographiques	94
Chapitre III : Modélisation de l'ablation laser en champ proche	97
I. Amplification du champ électrique du laser par une pointe.....	97
I.1 Influence de la nature de la pointe	100
I.2 Influence de la nature du substrat	102
I.3 Influence de la longueur d'onde	103
II. Modélisation de la température du chauffage laser.....	104
II.1 Distribution temporelle de la température de chauffage laser.....	106
II.2 Distribution radiale de la température de chauffage laser	107
II.3 Distribution en profondeur de la température de chauffage laser	109
II.4 Influence de la durée d'impulsion sur la distribution de température de chauffage en champ proche	110
II.5 Influence du coefficient d'absorption des matériaux sur la distribution de température de chauffage en champ proche.....	111
Conclusion	114
Références bibliographiques.....	115
Chapitre IV : Caractérisation de l'ablation laser en champ proche.....	119
I. Estimation du seuil d'ablation des matériaux d'intérêt.....	119
II. Etude multiparamétrique de l'ablation laser en champ proche	120
II.1 Influence des paramètres de la pointe sur la résolution latérale.....	120
II.2 Influence de la fréquence du laser et de la vitesse de balayage de la pointe sur la distribution des cratères	123
II.3 Influence de la fluence du laser et de la distance pointe-échantillon sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée	125
II.4 Influence du nombre de tirs laser sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée	131
II.5 Influence de la longueur d'onde du laser	143
Conclusion	153
Références bibliographiques.....	155

Chapitre V : Analyse et caractérisation des particules issues de l’ablation laser en champ proche 159

I. Généralités sur les cellules d’ablation	159
II. Collecte des particules sans cellule d’ablation	161
II.1 Approche théorique	161
II.2 Collecte de particules	162
II.3 Compromis et contraintes à prendre en considération	163
III. Premiers essais d’analyse par ICPMS	164
IV. Premiers essais de caractérisation des particules par microscopie électronique à transmission	167
V. Autres moyens de caractérisation de particules	172
Conclusion	173
Références bibliographiques.....	174

Conclusion générale et perspectives 177

Annexe 1 : Premières versions du microscope optique en champ proche . 185

Annexe 2 : SNOM à ouverture et SNOM à pointe diffusante..... 191

Annexe 3 : Répartition des cratères sur la surface de l’échantillon 199

Annexe 4 : Essais d’ablation laser en champ proche avec des pointes fines (longueur d’onde 532 nm)..... 201

Article : JABBOUR C., LACOUR J.L., TABARANT M., SEMEROK A., CHARTIER F. Development of a tip enhanced near-field laser ablation system for the sub-micrometric analysis of solid samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31, 1534–1541.

Liste de figures

Figure I-1 : Images (a, b, c) et coupes transversales (a', b', c') de deux points sources : (a et a') résolus, (b et b') séparés d'une distance égale à la limite de Rayleigh, (c et c') non résolus et séparés d'une distance inférieure à la limite de Rayleigh.	9
Figure I-2 : Champ optique lointain et champ proche optique.	9
Figure I-3 : Schéma des étapes d'interaction laser-matière en régime nanoseconde.	16
Figure I-4 : Interaction laser matière a) durée d'impulsion nanoseconde; b) durée d'impulsion femtoseconde	18
Figure I-5 : Principe de fonctionnement de la microscopie à sonde locale.	30
Figure I-6 : Schéma de principe de fonctionnement d'un STM.	31
Figure I-7 : Déformation du cantilever d'une pointe AFM	34
Figure I-8 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.	35
Figure I-9 : Simulation par la méthode d'éléments finis de l'amplification du champ électrique du laser aux alentours d'une pointe en or (rayon de courbure = 20 nm) placée dans l'air à 2 nm au-dessus d'un substrat de mica.	48
Figure II-1 : Caractérisation du faisceau laser ($\lambda = 266$ nm) avec une caméra CCD selon l'axe horizontal et l'axe vertical	80
Figure II-2 : Microscope à force atomique	82
Figure II-3 : Schéma de l'ICP-MS à secteurs magnétique et électrostatique	82
Figure II-4 : Torche à plasma	83
Figure II-5 : Montage général de l'installation	84
Figure II-6 : Dispositif expérimental de l'ablation laser en champ proche.	85
Figure II-7 : Principe d'imagerie du diaphragme.	86
Figure II-8 : Pointe d'AFM immergée dans un faisceau laser à distribution gaussienne et à distribution Top-Hat	86
Figure II-9 : Trajet optique du laser Nd:YAG.	87
Figure II-10 : Images MEB de pointes de l'AFM.	88
Figure II-11 : Synchronisation du laser d'ablation avec la pointe lors des essais d'ablation (mode Résiscope)	90
Figure II-12 : Approche expérimentale de l'ablation laser en champ proche	91
Figure II-13 : Approche expérimentale pour le cumul de tirs par ablation en champ proche	92
Figure II-14 : Exemple d'indentation de surface a) image MEB et b) position de la pointe vue par la caméra de l'AFM.	92
Figure III-1 : Configuration de l'ablation laser en champ proche par effet de pointe	98
Figure III-2 : Schémas d'une pointe AFM à forme ellipsoïde maintenue à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon : a) pointe sans revêtement ; b) pointe ayant un revêtement.	98
Figure III-3 : Distribution spatiale normalisée du champ proche (E^2) créé par une pointe de rayon de courbure de $R_c = 100$ nm.	99
Figure III-4 : Influence de la nature de pointe sur l'amplification de champ électrique du laser en ablation en champ proche	101
Figure III-5 : Influence de la nature du substrat sur l'amplification de champ électrique du laser en ablation en champ proche	102

Figure III-6 : <i>Influence de la longueur d'onde sur l'amplification de champ électrique du laser en ablation en champ proche sur un substrat de silicium.....</i>	103
Figure III-7 : <i>Chauffage du matériau par interaction faisceau laser-matière.....</i>	106
Figure III-8 : <i>Distribution de la température du chauffage laser en fonction du temps sur un échantillon de silicium ($\lambda = 266$ nm).....</i>	106
Figure III-9 : <i>Distribution de la température du chauffage de laser sur un échantillon de silicium pour une tache d'interaction laser-matière de diamètre 1 μm.</i>	108
Figure III-10 : <i>Distribution de la température du chauffage laser sur un échantillon de silicium en fonction de rayon en surface ($\lambda = 266$ nm, $z = 0$, $t = \tau = 4$ ns).</i>	109
Figure III-11 : <i>Distribution de la température du chauffage de laser sur un échantillon de silicium en fonction de la profondeur z ($\lambda = 266$ nm, $r = 0$, $t = \tau = 4$ ns).</i>	109
Figure III-12 : <i>Distribution de la température du chauffage de laser sur un échantillon de silicium pour une tache d'interaction laser-matière de 20 nm en fonction de la durée d'impulsion du laser..</i>	110
Figure III-13 : <i>Schémas d'interaction laser-matière en a) zone d'interaction micrométrique; b) zone d'interaction sub-micrométrique (champ proche).....</i>	111
Figure IV-1 : <i>Image AFM sur un échantillon de Si (zone ablatée 5 μm x 5 μm).....</i>	122
Figure IV-2 : <i>Image AFM (3 μm x 3 μm) sur un échantillon de silicium dans la zone ablatée.....</i>	122
Figure IV-3 : <i>Répartition des cratères sur la surface du silicium</i>	124
Figure IV-4 : <i>Effet de la polarisation du laser sur l'efficacité d'ablation en champ proche</i>	124
Figure IV-5 : <i>Répartition des cratères sur la surface d'un échantillon d'or.....</i>	125
Figure IV-6 : <i>Variation de la profondeur du cratère sur un échantillon d'or en fonction de la distance pointe-échantillon et pour différentes fluences laser.</i>	126
Figure IV-7 : <i>a) Image AFM de la distribution des cratères sur un échantillon de silicium; b) variation de la profondeur des cratères en fonction de la distance pointe-échantillon et de la fluence laser.....</i>	127
Figure IV-8 : <i>Schéma à l'échelle d'un cratère d'or obtenu après un seul tir laser.....</i>	129
Figure IV-9 : <i>Variation de la masse ablatée (a) de l'or et (b) du silicium en fonction de la distance pointe-échantillon pour différentes fluences laser.</i>	130
Figure IV-10 : <i>Variation de la profondeur des cratères sur un échantillon d'or en fonction du nombre de tirs lasers</i>	132
Figure IV-11 : <i>Variation de la profondeur des cratères sur un échantillon de silicium en fonction du nombre de tirs lasers</i>	133
Figure IV-12 : <i>Position de la pointe de l'AFM pendant les essais de cumuls de tirs</i>	134
Figure IV-13 : <i>Exploitation des cratères pour 40 tirs laser sur un échantillon de silicium par le logiciel Gwyddion.....</i>	136
Figure IV-14 : <i>Variation de la profondeur des cratères sur des échantillons de tantale et de silicium en fonction de nombre de tirs laser.....</i>	137
Figure IV-15 : <i>Cratères sur un échantillon d'or a) 600 et 800 tirs; b) 200 tirs laser.</i>	138
Figure IV-16 : <i>Variation du diamètre à mi-hauteur des cratères sur des échantillons d'or, de tantale et de silicium en fonction de nombre de tirs lasers.</i>	139
Figure IV-17 : <i>Distribution de la température de chauffage induite par le champ proche.</i>	140
Figure IV-18 : <i>Image tridimensionnelle d'un cratère de 200 tirs laser obtenu sur un échantillon de silicium</i>	141
Figure IV-19 : <i>Variation de la masse ablatée (fg) en fonction de nombre de tirs appliqués sur l'or, le tantale et le silicium.</i>	142

Figure IV-20 : Comparaison de la profondeur du cratère obtenu sur un échantillon d'or en fonction de la distance pointe-échantillon et de la longueur d'onde du laser	144
Figure IV-21 : Comparaison de la profondeur des cratères obtenus sur un échantillon d'or en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde.....	145
Figure IV-22 : Comparaison du diamètre à mi-hauteur des cratères obtenus sur un échantillon d'or en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde.....	146
Figure IV-23 : Comparaison de la profondeur des cratères obtenus sur un échantillon de tantale en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde.....	146
Figure IV-24 : Comparaison du diamètre en surface des cratères obtenus sur un échantillon de tantale en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde.....	147
Figure IV-25 : Comparaison de l'ablation laser en champ proche avec une seule impulsion laser sur un échantillon de silicium pour deux longueurs différentes 266 et 532 nm	148
Figure IV-26 : Comparaison des cratères à 40 tirs cumulés sur un échantillon de silicium pour deux longueurs d'onde différentes 266 et 532 nm.....	148
Figure IV-27 : Cratères obtenus sur un échantillon de silicium après 200 tirs laser pour les deux longueurs d'onde 266 et 532 nm.....	149
Figure V-1 : Distribution de vitesses d'air induites V_x devant un orifice d'aspiration circulaire	161
Figure V-2 : Collecte des particules par un tube en mode a) aspiration; b) soufflage.....	163
Figure V-3 : Montage pour l'aspiration des particules d'or durant les essais d'ablation en champ proche.....	163
Figure V-4 : Intensité du signal d'or en l'ICPMS.....	165
Figure V-5 : Grille MET placé sur un échantillon d'or, proche de la pointe de la l'AFM.....	166
Figure V-6 : Positionnement d'une grille MET sur la surface d'un échantillon d'or a) grille MET Cu, b) grille MET Cu coupée en micro-ablation laser.....	167
Figure V-7 : Images HRTEM des particules d'or issues de l'ablation laser en champ proche (a) et cliché de diffraction correspondant (b).....	169
Figure V-8 : Images MET de nanoparticules d'or issues de l'ablation laser en champ proche.....	170
Figure V-9 : Images MEB des particules ablatées d'un échantillon NIST 11737 (alliage d'aluminium) avec a-d) laser nanoseconde (266 nm, 4 ns) et e-h) laser femtoseconde (800 nm, 150 fs.).....	171
Figure V-10 : Images MEB de particules de laitons ablatées avec a) laser nanoseconde (266 nm, 6ns) et b) laser femtoseconde (266 nm, 150 fs.).....	171
Figure A-1 : Filtrage des fréquences spatiales d'un échantillon éclairé.	186
Figure A-2 : Schéma proposé par E.H. Synge	188
Figure A-3 : Schéma de l'expérience proposée par E.H. Synge.....	188
Figure A-4 : Schéma de deux types de sondes SNOM.....	191
Figure A-5 : Modes de fonctionnement de la SNOM à ouverture.....	192
Figure A-6 : Répartition des cratères sur la surface d'un échantillon d'or en fonction de la fréquence laser.....	199
Figure A-7 : Répartition des cratères sur la surface du silicium	200
Figure A-8 : Cumuls de 40 tirs sur un échantillon de tantale; pointe silicium revêtue d'or de rayon de courbure < 20 nm.....	201

Liste de tableaux

Tableau I-1 : <i>Comparaison de l'interaction laser matière en régimes nanoseconde et femtoseconde.</i>	18
Tableau I-2 : <i>Comparaison de différentes techniques d'analyse d'échantillons solides</i>	27
Tableau I-3 : <i>Tableau de comparaison entre STM, AFM et MEB.</i>	38
Tableau I-4 : <i>Etudes sur l'ablation laser en champ proche en mode "aperture" (ou mode à ouverture).</i>	45
Tableau I-5 : <i>Etudes sur l'ablation laser en champ proche en mode "apertureless" (ou mode à pointe diffusante).</i>	57
Tableau I-6 : <i>Comparaison des techniques d'analyses d'échantillons solides à l'échelle sub-micrométrique</i>	63
Tableau II-1 : <i>Propriétés du laser.</i>	79
Tableau II-2 : <i>Caractéristiques des pointes AFM utilisées.</i>	87
Tableau II-3 : <i>Propriétés thermiques des matériaux à température ambiante et à pression atmosphérique.</i>	89
Tableau II-4 : <i>Propriétés optiques des matériaux à température ambiante et à pression atmosphérique.</i>	89
Tableau III-1 : <i>Coefficient d'absorption optique de chacun des matériaux en fonction de la longueur d'onde du laser.</i>	112
Tableau III-2 : <i>Tableau récapitulatif de l'influence des paramètres opératoires testés sur l'ablation laser en champ proche.</i>	113
Tableau IV-1 : <i>Estimation des seuils d'ablation des matériaux d'intérêt pour deux longueurs d'onde 266 et 532 nm</i>	120
Tableau IV-2 : <i>Estimation de la masse ablatée et du nombre d'atomes issus de l'ablation en champ proche pour un seul tir laser pour deux géométries de cratères (cône et cylindre).</i>	129
Tableau IV-3 : <i>Profondeur des cratères en fonction de nombre de tirs laser.</i>	137
Tableau IV-4 : <i>Propriétés thermiques des matériaux à température ambiante (300 K) et à pression atmosphérique</i>	140
Tableau IV-5 : <i>Tableaux de quantité de matière et du nombre d'atomes.</i>	142
Tableau IV-6 : <i>Coefficient d'absorption α des matériaux en fonction de la longueur d'onde.</i>	150
Tableau IV-7 : <i>Quantité de masse ablatée d'or, de tantale et du silicium à 266 et 532 nm en fonction de nombre de tirs laser.</i>	152
Tableau V-1 : <i>Distances inter-réculaires des plans atomiques de l'or.</i>	169

Liste des abréviations

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscope
AL	Ablation Laser
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IR	Infrarouge
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LDI	Laser Desorption Ionization
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance
MALDI	Matrix Assisted Laser-Desorption Ionisation
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
MS	Mass Spectrometry
NF-LA	Near-Field Laser Ablation
SDL	Spectroscopie à Décharge Luminescente
SIM	Structured Illumination Microscopy
SIMS	Secondary Ionization Mass Spectrometry
SNOM	Scanning Near-Field Optical Microscopy
SPM	Scanning Probe Microscope
STED	Stimulated Emission Depletion
STM	Scanning Tunneling Microscope
STORM	STochastic Optical Reconstruction Microscopy
TEFM	Tip-Enhanced Fluorescence Spectroscopy
TENOM	Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscope
TERS	Tip-Enhanced Raman Spectroscopy
TOF-MS	Time of-Flight Mass Spectrometer
UV	Ultra-Violet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRF	X-Ray Fluorescence

Introduction

L'analyse et la caractérisation chimique des matériaux sont des enjeux majeurs dans de nombreux domaines scientifiques. Dans le domaine du nucléaire, cette analyse est de première importance tout au long du cycle de vie des installations, depuis la recherche et le développement sur de nouveaux matériaux jusqu'au démantèlement des installations. La problématique d'usure des matériaux (tribologie), de vieillissement et de réactivité (corrosion) constitue un défi majeur dans l'industrie nucléaire. Ce besoin de connaissances très fines des matériaux développés et employés concerne par exemple, les revêtements organiques ou inorganiques ou les différentes couches de matériaux multicouches. Il peut s'agir également de déterminer l'origine de la création de défauts ou de fissures, d'analyser les précipités aux joints de grains, ou encore de quantifier certaines hétérogénéités dans un matériau.

Il existe ainsi un besoin de techniques permettant une analyse élémentaire locale, in situ, et présentant une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètre. De plus, il est souhaitable que cette technique d'analyse soit applicable à tout type d'échantillons solides, à température ambiante et à pression atmosphérique. Il est important de noter que ce besoin ne se limite pas au domaine du nucléaire mais qu'il existe aussi pour la biologie, l'industrie de l'électronique ou encore la géologie.

L'ablation laser (AL) est une technique d'échantillonnage couvrant une large gamme d'échantillons solides allant des matériaux conducteurs jusqu'aux non-conducteurs organiques ou inorganiques. Rapide, présentant un faible risque de contamination, l'ablation laser permet, si besoin, une analyse locale sur des zones de quelques micromètres. Couplée à un détecteur spécifique et sensible comme la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICPMS), ce système hybride AL-ICPMS est une technique de choix pour l'analyse élémentaire et isotopique des éléments traces dans les échantillons solides. Malgré tous les atouts de cette technique, sa résolution spatiale est limitée : en raison de la diffraction de la lumière, le faisceau laser ne peut pas être focalisé sur une région de la surface d'intérêt de dimension inférieure à la moitié de la longueur d'onde incidente. Il en résulte, dans le meilleur des cas, des tailles de cratères ainsi que des résolutions latérales de l'ordre de quelques micromètres. Cette résolution est insuffisante pour la caractérisation de "structures" de surface ayant des dimensions sub-longueur d'onde.

Il existe cependant, des outils de caractérisation de surface à l'échelle nanométrique comme le microscope électronique à balayage (MEB) et les microscopes à balayage de pointe, qui permettent d'assurer la caractérisation de surfaces à l'échelle de dizaines de nanomètres. Ces outils ont montré leur capacité à réaliser des images de surface à l'échelle de l'atome. Ces microscopes à balayage de pointe appartiennent à la famille des microscopes en champ proche. Lorsqu'une source de lumière illumine la surface d'un échantillon, deux champs optiques sont générés. Le premier, appelé champ optique lointain, correspond aux basses fréquences spatiales de l'objet. Il est constitué d'ondes propagatives qui sont détectées en microscopie conventionnelle. Le second est appelé le champ proche optique et il est constitué d'ondes évanescentes qui correspondent aux hautes fréquences spatiales (détails fins de l'objet). Ce champ est confiné dans le proche voisinage de l'objet (quelques nanomètres). En détectant cette lumière évanescente, la microscopie en champ proche optique permet d'atteindre une résolution en deçà de celle imposée par la diffraction de la lumière.

Cependant, malgré la haute résolution assurée par le MEB et par les microscopes à balayage de pointe, leur point faible réside dans le manque d'informations de la composition chimique des structures des échantillons imaged. D'où le besoin indispensable d'une technique d'analyse d'échantillons solides qui peut offrir à la fois une caractérisation de surface à l'échelle nanométrique et une information chimique avec d'excellentes sensibilité et justesse.

Depuis le début des années 2000, des études ont mis en évidence le couplage de l'ablation laser à une microscopie optique en champ proche et notamment à l'aide d'un microscope à balayage de pointe. Cette technique nommée NF-LA (near-field laser ablation ou ablation laser en champ proche) a montré la possibilité d'effectuer des analyses en s'affranchissant de la barrière de diffraction de la lumière et en réalisant l'échantillonnage à l'échelle nanométrique.

Deux types de configurations de l'ablation laser en champ proche sont possibles : en mode ouverture (par l'utilisation d'une fibre optique) ou bien en mode sans ouverture (ou à pointe diffusante). Le faisceau laser est ainsi concentré sur une zone d'interaction de dimension proche de celle du diamètre de la fibre (mode à ouverture) ou du diamètre de la pointe utilisée (mode à pointe diffusante) permettant l'échantillonnage à des dimensions sub-longueur

d'onde. Les diamètres des cratères formés sur les échantillons sont alors de même ordre de grandeur que le diamètre de la fibre optique ou de la pointe diffusante.

L'objectif de cette thèse réalisée au Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire LANIE du CEA de Saclay est de développer le couplage d'un laser Nd:YAG nanoseconde avec un microscope à force atomique (microscope à sonde locale) et un ICPMS afin de répondre aux besoins d'analyse élémentaire et isotopique, qualitative et quantitative d'échantillons solides à l'échelle sub-micrométrique.

Cet objectif peut se décliner de la façon suivante :

- mettre en évidence le phénomène d'ablation laser en champ proche pour l'échantillonnage sub-micrométrique d'échantillons solides,
- étudier et définir l'influence des paramètres ainsi que les conditions expérimentales assurant la meilleure efficacité d'ablation,
- caractériser la matière issue de l'ablation laser en champ proche,
- concevoir et réaliser un couplage efficace avec un ICPMS permettant l'analyse élémentaire.

Ce manuscrit est ainsi composé de cinq chapitres :

Après un rappel des généralités sur le champ lointain, le champ proche et l'interaction laser-matière, le premier chapitre est consacré à une **Etude Bibliographique** exhaustive sur l'état de l'art de l'ablation laser en champ proche pour les deux configurations existantes (à ouverture et sans ouverture).

Le deuxième chapitre, consacré à **l'Instrumentation et l'Expérimentation**, décrit le développement du montage optique et l'approche expérimentale adoptée pour les essais d'ablation en champ proche.

Le troisième chapitre présente les codes numériques appliqués dans cette thèse permettant la **Modélisation de l'ablation laser en champ proche**. Le premier code étudie l'amplification du champ électrique du laser par effet de pointe, alors que le deuxième permet la modélisation de la température du chauffage induite par le laser durant une ablation classique et en champ proche. Ces deux codes permettent, à partir de la comparaison avec les résultats

expérimentaux, de prédire les paramètres expérimentaux affectant l'efficacité d'ablation en champ proche.

Le quatrième chapitre **Caractérisation de l'ablation laser en champ proche**, porte sur les résultats de l'étude expérimentale multiparamétrique de l'ablation laser en champ proche ainsi que leur interprétation. Cette étude est menée sur trois échantillons différents (l'or, le tantale et le silicium). L'influence des paramètres de la pointe (nature et dimensions), ainsi que des paramètres du laser (fluence, nombre de tirs et longueur d'onde) et des caractéristiques des échantillons (caractère conducteur et semi-conducteur) sont étudiés dans ce chapitre.

Le dernier chapitre **Analyse et caractérisation des particules issues de l'ablation laser en champ proche**, évoque les premiers tests d'analyse de la matière ablatée par ICPMS ainsi que les premiers essais de caractérisation des particules ablatées par microscopie électronique à transmission.

Enfin, après une conclusion générale, les perspectives ouvertes par ces travaux seront présentées.

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie I : Rappels et généralités	8
I.1 Résolution optique et critère de Rayleigh.....	8
I.2 Champ proche et champ lointain	9
I.3 Microscopie en champ proche optique	10
Partie II : Etude bibliographique	11
II. Ablation laser	12
II.1 Propriétés d'un faisceau laser	12
II.2 Interaction laser-matière	13
II.2.1 Régime nanoseconde	13
II.2.2 Régime femtoseconde	16
II.2.3 Comparaison de l'interaction laser-matière en régimes nanoseconde et femtoseconde	17
II.3 Mécanismes de formation de particules	19
II.3.1 Mécanismes de formation des agrégats.....	19
II.3.2 Mécanismes de formation des particules individuelles.....	20
II.4 Ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (AL-ICPMS) : avantages et inconvénients	23
II.4.1 Comparaison de l'AL-ICPMS avec différentes techniques d'analyse d'échantillons solides	25
II.4.2 Pouvoir de résolution de l'AL-ICPMS.....	29
III. Microscopie à balayage de pointe (SPM)	30
III.1 Microscope à effet tunnel (STM).....	31
III.2 Microscope à force atomique (AFM)	33
III.2.1 Composants de l'AFM	33
III.2.2 Principe de fonctionnement de l'AFM	35
III.2.3 Modes de fonctionnement de l'AFM.....	36
III.2.4 Avantages et inconvénients de l'AFM.....	37
III.2.5 Comparaison de la SPM (AFM et STM) avec le microscope électronique à balayage (MEB).....	37

IV. Couplage de l'AL avec la microscopie optique en champ proche	39
IV.1 Principe de l'ablation laser en champ proche	40
IV.2. Principe de l'ablation laser en champ proche en mode "aperture"	40
IV.2.1 Applications de l'ablation laser en champ proche en mode "aperture"	40
IV.3. Principe de l'ablation laser en champ proche en mode "apertureless"	48
IV.3.1. Phénomènes mis en jeu lors d'une ablation laser en champ proche en mode "apertureless "	48
IV.3.2. Applications de l'ablation laser en champ proche en mode "apertureless"	51
IV.3.3 Comparaison des deux modes d'ablation laser en champ proche	60
IV.3.4. Champ proche associé avec d'autres techniques d'analyse.....	61
IV.3.5. Comparaison de l'ablation laser en champ proche avec quelques techniques d'analyse de résolution sub-micrométrique	62
Conclusion	65
Références Bibliographiques	67

Chapitre I : Etude bibliographique

« Il se peut que dans l'avenir, l'esprit humain découvre des processus et des forces permettant de franchir ce mur qui nous paraît actuellement infranchissable. Je pense personnellement que cela se fera. Mais en même temps, je crois que quel qu'il soit, l'outil qui nous permettra d'étudier l'infiniment petit de manière plus efficace que notre microscope actuel n'aura en commun avec lui que le nom ».

Ernst Abbe (1842-1912).

L'Homme a toujours cherché à comprendre et à caractériser le monde qui l'entoure par ses sens et notamment par sa vision. Cependant, l'œil humain présente un pouvoir de résolution fini de 100 μm environ [1]. Afin de visualiser les objets imperceptibles à l'œil nu, l'Homme a eu recours à l'optique. Depuis l'invention du premier microscope optique, par Hans et Zacharie Hansen, à la fin du fin XVI^e siècle jusqu'à nos jours, cet outil a connu une très grande évolution afin de découvrir les secrets du monde infiniment petit [2]. Chaque microscope est caractérisé par un pouvoir de résolution : c'est la capacité de l'appareil à distinguer, grâce à l'image obtenue, deux points de surface très rapprochés. Malgré le progrès apporté à la microscopie optique classique au fil des années, cette technique reste toujours soumise à une barrière fondamentale limitant son pouvoir de résolution [3].

En 1876, le physicien allemand Ernst Abbé a été le premier à évoquer la problématique de la barrière de diffraction de la lumière. Deux décennies plus tard, le physicien anglais Lord Rayleigh a reformulé l'hypothèse d'Abbé et a énoncé la limite de résolution latérale appelée critère de Rayleigh [4]. Ce critère montre qu'en microscopie optique classique et en raison de la limite de diffraction de la lumière, la perception des structures de dimensions et de distances inférieures à la moitié de la longueur d'onde de la source lumineuse n'est pas possible. Cinquante ans plus tard, le physicien irlandais E.H. Synge a décrit une hypothèse permettant de se débarrasser de la limite de diffraction de la lumière. Selon lui, des résolutions bien en deçà de celles imposées par la microscopie classique peuvent être atteintes. Ainsi, en fonction du pouvoir du microscope à dépasser ou non la limite de diffraction de la lumière, les microscopes peuvent être divisés en deux familles : microscopes classiques ou en champ lointain et microscopes en champ proche [5, 6].

L'idée de Synge est à la base de la microscopie optique en champ proche moderne. Les microscopes en champ proche ont connu un développement remarquable au fil des années.

Actuellement une caractérisation d'échantillons solides à l'échelle nanométrique est possible grâce à ces microscopes.

Cependant, les besoins actuels de la recherche concernent non seulement la caractérisation des échantillons à l'échelle nanométrique mais également les analyses élémentaires et locales. De premières études de couplage des techniques d'échantillonnage par ablation laser avec les microscopes en champ proche ont montré la faisabilité du prélèvement de matière à partir d'une zone très localisée à l'échelle du nanomètre [7, 8]. L'analyse de cette quantité de matière ablatée à l'aide de détecteurs sensibles et spécifiques permettra de répondre aux besoins de caractérisation et d'analyse élémentaire à l'échelle nanométrique.

Ces différents points seront présentés dans ce chapitre qui est divisé en deux grandes parties : la première partie est consacrée à un aperçu général du contexte (rappels et généralités). La deuxième partie, divisée en trois sous-parties, comprend l'étude bibliographique de la technique d'ablation laser, les microscopes en champ proche et l'état de l'art de la technique d'ablation laser en champ proche couplée à la spectrométrie de masse (MS).

Partie I : Rappels et généralités

Afin de positionner et de mieux comprendre le contexte, il est indispensable de rappeler et de définir les principales notions nécessaires à la compréhension de notre sujet.

I.1 Résolution optique et critère de Rayleigh

Lord Rayleigh s'est intéressé à déterminer la distance minimale séparant deux points dans l'espace afin qu'ils puissent être distingués séparément sur leur image. Il a montré que, en microscopie optique et en raison de la nature ondulatoire de la lumière, l'image d'une source ponctuelle correspond à une tache de diffraction appelée tache d'Airy. Selon Rayleigh, afin que les images virtuelles de deux points soient distinctes, il faut que le maximum principal d'intensité de la première tache d'Airy corresponde au premier minimum d'intensité de la deuxième tache. Rayleigh énonce alors le critère de résolution de la microscopie optique : les images de deux points caractéristiques d'une surface sont distinctes si la distance qui les sépare est au moins égale à la demi-largeur de la tache d'Airy (figure I-1) [9, 10].

Cette distance vaut :

$$d_{\text{Rayleigh}} = \Delta x = \frac{1,22 \lambda}{2 NA} = \frac{0,61 \lambda}{NA} = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \theta} \quad (1)$$

Avec λ : longueur d'onde de la source d'éclairage,
 NA : ouverture numérique de l'objectif du microscope,
 n : indice de réfraction du milieu de propagation,
 θ : angle de collection de lumière par l'objectif.

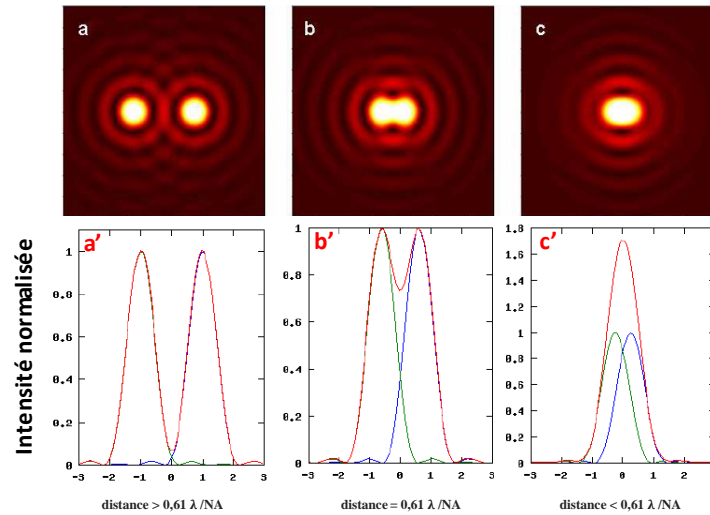


Figure I-1 : Images (a, b, c) et coupes transversales (a', b', c') de deux points sources : (a et a') résolus, (b et b') séparés d'une distance égale à la limite de Rayleigh, (c et c') non résolus et séparés d'une distance inférieure à la limite de Rayleigh.

I.2 Champ proche et champ lointain

En éclairant la surface d'un échantillon solide et en fonction des dimensions des structures éclairées ainsi que des distances qui les séparent, deux types de champs optiques sont générés [3, 11]. Selon que ces dimensions et les distances de ces structures sont supérieures ou inférieures à la distance de Rayleigh, nous distinguons le champ optique lointain et le champ proche optique. L'exemple présenté figure I-2 montre les champs optiques générés suite à l'éclairage d'un échantillon transparent en mode transmission.

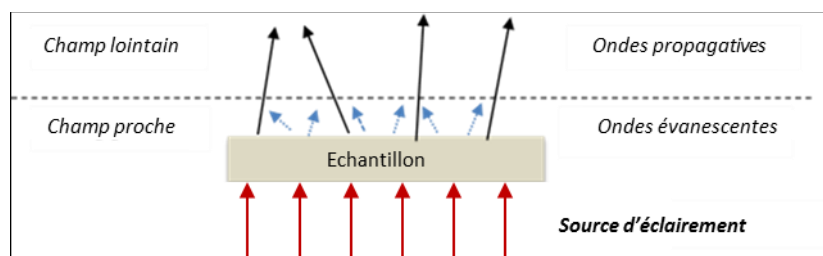


Figure I-2 : Champ optique lointain et champ proche optique.

Le premier champ regroupe les ondes propagatives qui se propagent à grande distance. Ces ondes sont reliées aux basses fréquences de surface c'est-à-dire elles contiennent

l'information des structures dont les dimensions sont supérieures à la distance de Rayleigh. C'est le cas des structures observées par les techniques de microscopie optique constituant le champ optique lointain [1, 3].

Le deuxième champ généré regroupe les ondes non propagatives appelées ondes évanescentes confinées à quelques dizaines de nanomètres de la surface de l'échantillon. Ces ondes, reliées au domaine des hautes fréquences de surface, contiennent l'information des détails de la surface dont les dimensions sont inférieures à la distance de Rayleigh. Ces ondes s'atténuent exponentiellement en s'éloignant de la surface de l'échantillon éclairé [5, 12].

Les ondes évanescentes ne participent pas à l'acquisition de l'image obtenue par les techniques de microscopie optique classique et constituent le champ proche optique.

I.3 Microscopie en champ proche optique

D'une façon générale, lorsqu'un échantillon est éclairé avec une source lumineuse, seules les ondes correspondant à une basse fréquence spatiale se propagent vers le détecteur. Les ondes évanescentes n'y arrivent pas. Il fallait trouver un moyen pour récupérer l'information contenue dans ces ondes évanescentes, et donc s'affranchir de la limite de diffraction de la lumière.

En 1928, le physicien irlandais Edward Hutchinson Synge a été le premier à énoncer une idée originale permettant de s'affranchir de la limite de diffraction de la lumière et de récupérer les ondes évanescentes [13]. En illuminant un échantillon à travers un trou de dimension sub-longueur d'onde placé à quelques nm de la surface, les ondes évanescentes peuvent être générées localement, diffusées et collectées en champ lointain [6, 9, 14]. (*cf. annexe 1: Idée de E.H Synge*).

L'idée de Synge a donné naissance au microscope en champ proche optique. Ce dernier, appelé SNOM, acronyme anglais pour Scanning Near-field Optical Microscopy, permet l'imagerie de surface en s'affranchissant de la limite de diffraction de la lumière. Dès l'année 1972, différentes configurations de microscopes en champ proche, présentant une résolution sub-longueur d'onde, ont été développées en se basant sur l'idée pionnière de Synge [15-19]. (*cf. annexe 1 : Premières versions du microscope optique en champ proche*).

En balayant la surface de l'échantillon, ce microscope exploite les ondes évanescentes générées par les structures sub-longueurs d'onde éclairées par une source incidente lumineuse fortement localisée. Des topographies de surface tridimensionnelles peuvent être obtenues.

Cependant, à cause des difficultés techniques de l'époque, il a fallu attendre quelques dizaines d'années afin que l'idée de Synge soit appliquée expérimentalement. Deux grandes familles de microscopie en champ proche ont été développées : la SNOM à ouverture et la SNOM à pointe diffusante. Le mode de fonctionnement, les avantages et les inconvénients de chacune de ces microscopies sont détaillées dans l'annexe 2 (*cf. annexe 2 : SNOM à ouverture et SNOM à pointe diffusante*).

Cette partie a permis de faire un rappel général du champ optique lointain et du champ proche optique générés suite à l'éclairement d'un échantillon solide par une source lumineuse incidente. En raison de la diffraction de la lumière et du critère de Rayleigh qui en résulte, les ondes évanescentes, caractéristiques des structures sub-longueur d'onde de surface, se trouvent « frustrées » et empêchées d'atteindre le détecteur du microscope en champ lointain. Afin de surmonter cette barrière de diffraction de la lumière, les chercheurs ont développé au cours des années la microscopie en champ proche optique. Cette microscopie permet de s'affranchir de la limite fondamentale de diffraction de la lumière en exploitant les ondes évanescentes. L'imagerie tridimensionnelle de surface avec une résolution sub-longueur d'onde est ainsi possible. La partie suivante porte sur la description et sur l'état de l'art de notre sujet.

Partie II : Etude bibliographique

Le sujet de notre étude porte sur l'ablation laser associée à la microscopie optique en champ proche et couplée à une technique d'analyse élémentaire et isotopique, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICPMS). Ce travail combine différents aspects physiques, chimiques et analytiques : l'ablation et l'interaction laser-matière, la microscopie optique en champ proche ainsi que la caractérisation et la détection des particules ablatées à l'aide de l'ICPMS. L'objectif majeur de ces couplages est de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives sub-micrométrique d'échantillons solides parallèlement avec l'exploitation topographique tridimensionnelle de l'échantillon à haute résolution.

Avant de décrire cette méthode en détails, nous présentons une description de la technique d'ablation laser : l'interaction laser-matière, la comparaison de deux régimes d'interaction et le couplage avec un ICPMS afin de répondre aux besoins analytiques demandés.

II. Ablation laser

L'ablation laser est un processus dans lequel une forte énergie délivrée par un faisceau laser est envoyée sur la surface d'un échantillon cible afin de retirer de la matière. C'est une technique d'échantillonnage et d'éjection de la matière induite par un faisceau laser [20, 21]. L'interaction du faisceau laser avec la surface de la matière fait intervenir plusieurs phénomènes physiques : thermique, mécanique... Ils dépendent de différents paramètres : les paramètres liés au laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, énergie, fréquence...), les paramètres physico-chimiques de l'échantillon ciblé (coefficient d'absorption, température de fusion, température de vaporisation, diffusion thermique, conductivité thermique, état de surface...) et les paramètres de l'environnement ambiant dans lequel se déroule cette ablation [22, 23]. L'interaction d'un faisceau laser d'énergie suffisamment intense, de forme et de taille contrôlée, avec la surface d'un échantillon, aboutit à la formation d'un cratère, conséquence de la quantité de matière retirée ou plutôt ablatée.

Dans la partie suivante, nous reprenons brièvement les propriétés intéressantes que possède un faisceau laser par rapport aux sources de lumière traditionnelle. Ensuite nous présentons l'intérêt qu'apporte une ablation par un faisceau laser et les différentes étapes d'interaction laser-matière.

II.1 Propriétés d'un faisceau laser

Par définition, le mot LASER signifie *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplification de la Lumière par Emission Stimulée du Rayonnement). Un laser est un oscillateur optique basé sur l'émission stimulée de la lumière, différente de l'émission spontanée classique. Bien que le principe d'émission stimulée ait été décrit pour la première fois par Einstein en 1917, le premier laser a vu le jour en 1960. Au fil des années, cette invention est passée de l'état d'un simple appareil de laboratoire à un outil irremplaçable pour diverses applications et dans différents domaines.

Un faisceau laser présente plusieurs caractéristiques qui rendent son utilisation, comme source de lumière, particulièrement intéressante [24-26]. En quelques mots, les principales caractéristiques du laser sont :

-la directivité : le faisceau laser est constitué de photons de même direction qui sont émis dans l'axe de la cavité du laser. Sa divergence est très faible mais non nulle (généralement de l'ordre de 1 mrad).

-**la monochromaticité** : c'est la caractéristique que possède un faisceau laser, d'émettre une lumière à une longueur d'onde ou une fréquence bien déterminée.

-**la cohérence** : les photons émis par la source laser ne sont pas distinguables. Ils ont la même phase, même polarisation, même direction. La cohérence de la lumière laser est à la fois spatiale et temporelle.

Les modèles et les types de laser disponibles actuellement sont nombreux. Ils ont des caractéristiques différentes en termes de milieu actif, longueur d'onde, durée d'impulsion (pour les lasers impulsionnels), fréquence de tir... La technique d'ablation laser a commencé avec l'invention du laser lui-même [27]. Cette technique n'a cessé de se développer au cours du temps, et a été mise en œuvre dans de nombreux domaines : analyse chimique, géologie, biologie, médecine, science des matériaux, industrie...[28, 29].

II.2 Interaction laser-matière

Les lasers peuvent être utilisés dans deux modes de fonctionnement : continu et impulsionnel. Le mode continu délivre une intensité du laser constante en fonction de temps. En mode impulsionnel, le faisceau laser est délivré sur un temps court et à une fréquence constante. La durée d'impulsion notée τ s'étend sur une durée allant de la microseconde à la femtoseconde.

Parmi les paramètres influençant l'interaction laser-matière, la durée d'impulsion τ est l'un des plus importants. Nous allons présenter les différentes étapes d'interaction laser-matière, pour un échantillon métallique, avec deux durées d'impulsion classiquement utilisées, une courte impulsion nanoseconde et une ultra-courte impulsion femtoseconde.

II.2.1 Régime nanoseconde

Lorsqu'un faisceau laser de durée d'impulsion de quelques nanosecondes est focalisé sur la surface d'un échantillon métallique, l'interaction laser-métal peut être considérée comme un processus à dominance thermique. Les différentes étapes qui se succèdent sont les suivantes [21, 22, 30-35] :

- **Absorption du rayonnement laser**

La première étape qui intervient lors de l'ablation laser est l'absorption du rayonnement laser par l'échantillon. Il s'agit de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un solide. Une

partie du faisceau laser est réfléchi, le reste est absorbé par le matériau. Les photons absorbés par la surface entrent en interaction d'une part avec les électrons (photon-électron) et d'autre part avec les atomes du réseau (photon-réseau ou photon-phonon). L'interaction photon-réseau est considérée comme négligeable car la masse des atomes du réseau est beaucoup plus importante que celle des électrons. L'interaction électron-électron se déroule en 10^{-12} à 10^{-13} secondes alors que l'interaction électron-réseau se fait pendant environ 10 picosecondes (c'est le temps de relaxation électron-réseau). Les photons sont principalement absorbés par les électrons qui sont fortement accélérés et passent à l'état excité. Après excitation, une partie de leur énergie est émise sous forme de radiation alors que l'autre partie est transférée à leur entourage : électrons voisins et atomes constituant le réseau.

- **Chauffage de la surface de l'échantillon**

Le transfert de l'énergie des électrons aux atomes du réseau augmente la température de ce dernier. L'échantillon commence à chauffer. L'évolution spatiale et temporelle de la température dépend des paramètres optiques et thermiques de l'échantillon. Les paramètres optiques déterminent la distribution spatiale du dépôt de l'énergie absorbée alors que les paramètres thermiques décrivent l'évolution de la température de chauffage.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorption du rayonnement électromagnétique est :

$$I(z) = I_0 \cdot (1-R) \cdot e^{-\alpha z} \quad (2)$$

Avec I : intensité de l'impulsion laser qui se propage dans le matériau selon l'axe z

I_0 : intensité initiale de l'impulsion laser,

R : coefficient de réflexion air/matériau,

α : coefficient d'absorption du matériau.

Deux modes de chauffage interviennent reliés aux paramètres thermiques du matériau (la diffusivité, la chaleur spécifique, la conductivité...), le chauffage surfacique et le chauffage volumique. Ces deux types sont dépendants de deux grandeurs caractéristiques, la longueur de diffusion thermique L_T et la profondeur d'absorption L_α .

$$L_T = \sqrt{4 \cdot D_t \cdot \tau} \quad \text{et} \quad L_\alpha = 1/\alpha \quad (3)$$

Avec D_t : diffusivité thermique du matériau,

τ : durée d'impulsion du laser.

Si L_a est largement inférieure à L_T , on parle d'un chauffage surfacique et d'une absorption de la chaleur limitée à la surface. Dans le cas contraire, si L_a est plus importante que L_T , le chauffage est alors volumique (cas des polymères par exemple).

- **Evaporation et éjection de la matière.**

Lorsque la température de chauffage de l'échantillon devient égale ou supérieure à sa température de fusion, un changement de phase se produit. La zone de l'échantillon en-dessous du rayonnement laser commence à fondre et un bain liquide se forme. Si l'intensité du faisceau laser déposée sur la surface est suffisante, une deuxième étape suit la fusion, c'est la vaporisation du bain liquide. La matière fondue est alors éjectée de la surface de l'échantillon sous forme de vapeur à haute température. Cette vapeur est formée d'atomes neutres, d'ions du matériau et d'électrons libres issus de cet échantillon. Cependant, la matière ablatée peut renfermer des gouttelettes liquides et même des fragments solides dus à une vaporisation incomplète de l'échantillon. Les électrons libres présents dans la vapeur sont nommés électrons primaires. Si l'énergie du laser est suffisamment importante, ces électrons primaires entrent en interaction avec le rayonnement électromagnétique du laser et absorbent les photons incidents. Ceci aboutit à la formation d'un plasma dont l'initiation dépend principalement du nombre d'électrons primaires présents dans la vapeur. Le plasma est à la base des analyses de spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser LIBS (acronyme anglais pour Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Après la fin de l'impulsion laser, le plasma commence à refroidir. Le refroidissement de plasma cause la désexcitation des atomes et des ions y présents. La LIBS permet l'analyse chimique élémentaire des échantillons par détection des raies d'émission optiques caractéristiques des atomes et des ions présents dans le plasma.

La figure I-3 présente les étapes d'interaction laser-matière en régime nanoseconde avant la formation du plasma.

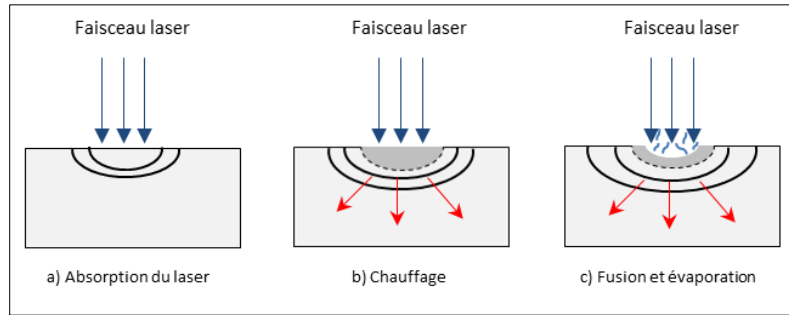


Figure I-3 : Schéma des étapes d'interaction laser-matière en régime nanoseconde.

II.2.2 Régime femtoseconde

Par rapport à l'impulsion nanoseconde, l'interaction d'un faisceau laser de durée d'impulsion femtoseconde avec un matériau est considérée à caractère « athermique » [36]. Cependant, cela ne signifie pas que la surface ne sera pas chauffée, mais les zones affectées thermiquement seront très réduites. Un laser femtoseconde à durées d'impulsions ultrabrèves délivre des photons à haute intensité et une densité de puissance très élevée (10^{14} à 10^{15} W/cm²). Les étapes d'interaction laser femtoseconde avec un échantillon métallique sont décrites ci-dessous.

Comme dans le cas d'un laser nanoseconde, lorsqu'un faisceau laser femtoseconde irradie la surface d'un métal, la première étape est l'absorption du rayonnement électromagnétique par les électrons libres de la surface. Ces électrons gagnent de l'énergie et sont fortement accélérés. Après excitation des électrons et collisions entre eux, l'interaction électron-réseau ne peut pas se produire. En fait, le temps de relaxation électron-réseau (typiquement 10 ps) [37, 38] est, dans ce cas, plus long que la durée d'impulsion femtoseconde. Les électrons n'ont pas le temps d'entrer en collision avec le réseau, ce qui réduit significativement la zone de chauffage du matériau. C'est la différence fondamentale entre l'ablation en régime nanoseconde et femtoseconde. Seuls un gaz d'électrons très chaud et un réseau pratiquement intact résultent de l'interaction laser femtoseconde-matériau, l'ablation est dite froide et l'impulsion prend fin avant la création du plasma en surface de l'échantillon [39, 40].

L'absorption des photons et l'excitation électronique initiale est suivie par une série de mécanismes secondaires complexes aboutissant au final à l'éjection de la matière [41]. Cependant ces mécanismes font toujours l'objet de plusieurs études théoriques ainsi qu'expérimentales dans le but de définir précisément les mécanismes mis en jeu [42]. Parmi

ces mécanismes secondaires, nous pouvons noter :

-Les mécanismes électrostatiques : sous l'action du champ électromagnétique de l'impulsion laser, les électrons des couches externes du matériau sont arrachés de la surface. L'éjection de ces électrons donne naissance à un champ électrostatique à la surface. Soumis à l'effet de ce champ, les ions sont accélérés et la matière est ainsi éjectée [43].

-L'explosion coulombienne : suite à l'arrachement des électrons libres sous l'action du champ électromagnétique du laser, un écart de charge se produit. Un champ de répulsion apparaît entre les ions positifs qui en résultent au sein du réseau. Ces forces de répulsion coulombienne entraînent une explosion du réseau et l'éjection de la matière [44, 45].

-L'explosion de phase : même si les effets thermiques sont très réduits en ablation femtoseconde, le processus d'explosion de phase peut intervenir comme un résultat du chauffage rapide du matériau, de dilatation thermique, de vaporisation aboutissant à une explosion de phase et à l'éjection d'un mélange liquide-vapeur [45].

En conclusion, l'interaction laser-matière en régime femtoseconde réduit significativement le caractère thermique de l'ablation laser ns. La matière est ablatée sans dommages thermiques (ou avec peu de dommages thermiques) de la zone aux alentours de la zone ablatée.

II.2.3 Comparaison de l'interaction laser-matière en régimes nanoseconde et femtoseconde

De ce qui précède, on peut dire que le temps de relaxation des électrons impose une grandeur limite entre les phénomènes thermiques et les phénomènes non thermiques. Pour les courtes impulsions « nanosecondes », l'ablation démarre bien avant la fin de l'impulsion alors que les impulsions ultrabrèves se terminent avant le chauffage du matériau [46]. La figure I-4 présente un schéma de comparaison de l'interaction laser-matière pour un régime nanoseconde et un régime femtoseconde.

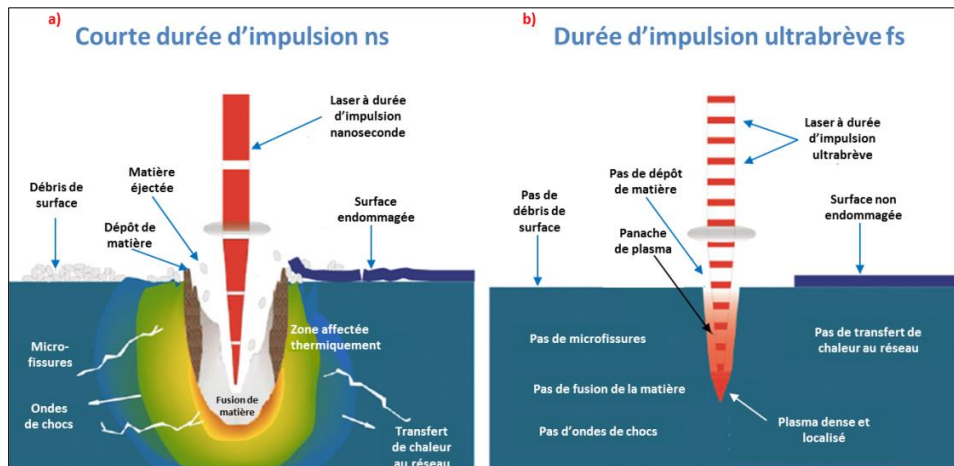


Figure I-4 : Interaction laser matière a) durée d'impulsion nanoseconde; b) durée d'impulsion femtoseconde [47, 48].

Le tableau I-1 récapitule les principales différences d'interaction laser-matière entre les durées d'impulsion nanosecondes et femtosecondes [29, 32, 49, 50].

Tableau I-1 : Comparaison de l'interaction laser matière en régimes nanoseconde et femtoseconde.

	laser nanoseconde (ns)	laser femtoseconde (fs)
Chauffage du réseau	$\tau_{\text{impulsion}} > \text{temps de relaxation}$ électron-réseau, ce qui implique un chauffage du matériau	$\tau_{\text{impulsion}} < \text{temps de relaxation}$ électron-réseau, effet thermique significativement réduit.
Mécanismes d'éjection de particules	Thermiques : chauffage, fusion, évaporation	électrostatiques, ioniques (ionisation multiphotonique)...
Morphologie des cratères	Forme de cratère moins régulière : matière fondue redéposée sur l'échantillon.	Cratère bien défini, pas de redéposition de matière.
Efficacité d'ablation	Risque écrantage plasma, réduit l'efficacité d'ablation (efficacité améliorée avec les courtes longueurs d'onde)	Meilleure efficacité à durée d'impulsion plus courte.

Bien que le laser femtoseconde présente plusieurs avantages par rapport au laser nanoseconde, cela ne veut pas dire que ce dernier n'a pas d'avantages. L'efficacité de l'ablation par le laser nanoseconde peut être améliorée en privilégiant les courtes longueurs d'ondes (domaine UV). La profondeur d'absorption du laser dépend du coefficient d'absorption qui lui-même, dépend

de la longueur d'onde. Pour des impulsions nanosecondes, la profondeur d'absorption L_a du laser est plus petite dans le domaine ultraviolet que dans le domaine infrarouge (IR). Dans l'UV, l'énergie des électrons est dissipée vers le réseau par diffusion thermique (chauffage surfacique) alors qu'en IR, le matériau est chauffé en volume ($L_a > L_T$) [32, 46].

L'effet thermique dommageable pour le matériau dans le cas d'une impulsion nanoseconde et très réduit dans le cas d'une impulsion femtoseconde est directement visualisé sur la morphologie des cratères obtenus. Du fait de l'effet thermique important intervenant en ablation nanoseconde, le cratère obtenu présente un rebord de matière fondue et re-solidifiée affectant sa forme. La forme du cratère produit par ablation femtoseconde est propre et bien défini, sans re-déposition de matière [29]. Outre la forme des cratères, la taille et la forme des particules ou aérosols issus de l'ablation sont dépendantes de cet effet thermique.

La partie suivante détaillera les mécanismes de formation des particules générées après ablation laser.

II.3 Mécanismes de formation de particules

Suite à l'ablation laser, la matière ablatée est éjectée sous forme de particules. La taille des particules est un facteur fondamental déterminant l'efficacité de transport ainsi que l'efficacité d'atomisation, dans le cas d'un couplage avec un ICP pour l'analyse de la matière ablatée [51]. La granulométrie de ces particules dépend des paramètres du laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, l'énergie, ...), de l'environnement autour de l'échantillon (nature de gaz, pression, débit...) et également des paramètres physico-chimiques des matériaux [51, 52].

Deux grandes familles de particules sont générées après ablation laser : les agrégats de particules et les particules individuelles.

II.3.1 Mécanismes de formation des agrégats

Avant de décrire les différentes étapes de formation des particules, nous définissons les deux termes suivants : agrégats et agglomérats. Un agrégat ou « hard agglomerates » est une entité hétérogène formée par des chaînes de petites particules liées par des liaisons covalentes ou ioniques. La taille d'un agrégat peut atteindre quelques centaines de nanomètre. L'agglomérat ou « soft agglomerates » est un enchainement de particules liées entre elles par des forces faibles (Van der Waals, de tension de surface...) facilement dissociables [35, 53]. Le mécanisme de formation des agrégats/agglomérats comporte une succession de quatre étapes :

la nucléation, la condensation, la coagulation avec coalescence et enfin l'agglomération [51, 54]. Ces étapes sont décrites ci-dessous :

1-La nucléation : suite au chauffage du matériau par une impulsion laser à une température supérieure à son point de fusion, un bain liquide se forme. Ensuite, la matière est vaporisée à partir de cette couche et se retrouve dans un panache de "vapeur". Les particules primaires issues de cette nucléation, appelées "nucléi", sont les premières particules solides de l'aérosol.

2-La condensation : les espèces gazeuses dans le panache de vapeur réagissent à la surface des nucléi et s'y incorporent. Ceci aboutit à la formation de fines particules de forme quasi-sphérique et dont la taille est de quelques nanomètres.

3-La coagulation avec coalescence : par des mouvements de collision, les particules fusionnent et coagulent pour former des particules sphériques de tailles plus importantes de quelques dizaines de nanomètre. On parle d'une coagulation thermique ou brownienne. A ce stade, ces particules sont nommées les particules primaires de l'agrégat.

4-L'agglomération : lorsque la température du panache n'est plus suffisante pour le phénomène de coagulation, les particules primaires commencent à se lier entre elles par des liaisons chimiques. En fonction de la nature des liaisons on distingue les agrégats et les agglomérats.

II.3.2 Mécanismes de formation des particules individuelles

La deuxième famille de particules générées par ablation laser est la famille des particules individuelles. Ces particules, de taille plutôt micrométrique, sont issues de l'éjection de la couche fondue sur la surface du matériau par d'autres mécanismes. Elles se présentent sous formes de gouttelettes liquides, des fragments solides, des particules sphériques... Les mécanismes mis en jeu sont les suivants :

Projection de gouttelettes liquides (hydrodynamic sputtering) : ce phénomène intervient à l'interface liquide-solide entre le bain liquide et la surface de l'échantillon chauffé. La pression de recul du panache de vapeur déforme et expulse le liquide sous forme de gouttelettes sphériques. La taille de ces gouttelettes varie entre 50 et 200 nm. La taille des particules dépend de l'épaisseur de la couche fondue, de la longueur d'onde du laser et de la température [54, 55].

Décollement de particules solides (solid exfoliation) : sous l'effet de l'expansion thermique et des contraintes mécaniques exercées sur le matériau, ce dernier est « fracturé » et les particules sont éjectées sous forme solide et irrégulière. Ce type d'éjection engendre des particules de taille de l'ordre du micromètre.

Eclatement de matériau (spallation sputtering) : ce phénomène est similaire au décollement de particules solides, mais dans ce cas le décollement a pour origine la couche liquide et pas la phase solide du matériau. Le panache de matière exerce une pression de recul importante sur la couche liquide (effet de piston). Cette pression est effectuée vers le bas et latéralement du centre vers les bords de la couche liquide. Lorsque la pression exercée est plus importante que la tension de surface, il en résulte une rupture de l'interface liquide-solide et une éjection des gouttelettes liquides vers les bords. Les particules éjectées présentent une forme sphérique et une taille micrométrique dépendante de l'épaisseur de la couche fondue. Après éjection de particules et refroidissement du matériau, le cratère obtenu est assimilé à la forme d'un volcan caractéristique de ce phénomène.

Explosion de phase : c'est un phénomène qui intervient pour des forts éclaircissements de la surface du matériau et des durées d'impulsion ultracourtes (cf. partie II.2.2 de ce chapitre).

Afin de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon à partir de la formation de ces particules, l'ablation laser est couplée le plus souvent soit à la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit (LIBS, acronyme anglais pour Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [37, 56, 57], soit à une source à plasma induit par haute fréquence couplée à la spectroscopie d'émission optique (ICP-AES, acronyme pour Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) ou à la spectrométrie de masse (ICP-MS, acronyme pour Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) [49, 58-61].

II.3.3 Caractérisation des particules issues de l'ablation laser

La caractérisation des particules produites par AL a fait l'objet de nombreux travaux afin de comprendre l'influence des paramètres expérimentaux sur la distribution de taille, la forme, la masse de ces particules... [51, 54, 62-66]. Quelques exemples de l'influence de ces paramètres sur le nombre et la taille des particules sont résumés dans le paragraphe suivant :

La durée d'impulsion du laser joue un rôle important sur distribution des tailles des particules. L'ablation laser en régime nanoseconde génère deux types de particules : les agrégats (hard agglomerates) constitués de « petites » particules et les particules individuelles. Ces dernières

présentent des morphologies diverses et des formes irrégulières dont la taille varie de quelques centaines de nanomètre à quelques micromètres. Comme mentionné dans la partie II.2.3, l'efficacité de l'ablation laser en régime nanoseconde peut être améliorée en privilégiant les courtes longueurs d'onde. Sur des matériaux vitreux, il a été montré, que la taille des particules issues d'une ablation nanoseconde à une longueur d'onde de 266 nm, est plus petite (centaines de nm) que celle produite à 1064 nm (1 à 10 μm) [67].

L'ablation laser en régime femtoseconde, quant à elle, génère des agglomérats facilement dissociables et de très fines particules à distribution unimodale, de forme régulière sphérique et de taille allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètre (10-400 nm) [51, 68, 69].

Par ablation d'un échantillon de laiton avec un laser femtoseconde Ti:Sapphire à 800 nm, Diwakar et al. [62] ont montré que le nombre de particules ablatées croît linéairement avec l'énergie du laser. Dans la même étude, les auteurs montrent que la variation de la durée d'impulsion du laser affecte le nombre de particules ablatées. Pour une durée d'impulsion de 1 ps, le nombre de particules générées était plus important que celui obtenu avec une durée d'impulsion de 40 fs.

En travaillant sur des échantillons métalliques à une longueur d'onde de 266 nm, Gonzalez et al. [51] ont montré une différence significative de la concentration des particules par unité de volume entre une ablation laser en régime nanoseconde (4 ns) et femtoseconde (150 fs). Pour des tailles de particules entre 10 et 400 nm, la concentration de particules générées par laser femtoseconde était largement plus importante que celle générée par laser nanoseconde. Selon les auteurs, étant donné que la mesure des tailles de particules a été réalisée dans la gamme de 10 à 400 nm, il est probable que la majorité des particules ablatées par le laser nanoseconde ait des tailles supérieures à 600 nm.

D'autres études ont porté sur l'influence de la nature, la pression et le débit du gaz environnant dans lequel se déroule l'ablation laser. En comparant deux gaz vecteurs l'hélium et l'argon et durant l'ablation avec un laser nanoseconde, Kuhn et al. [70] ont mis en évidence l'effet de l'hélium sur la réduction des tailles de particules générées. Cependant, Gonzalez et al. [71] ont montré que la nature des gaz environnants n'a pas apporté une influence significative sur la taille de particules émises de l'ablation en régime femtoseconde. En travaillant dans une atmosphère inerte (argon), Pástzi et al. [72] ont montré que la diminution de la pression du gaz (de 10 mbar à 5 mbar) réduit la taille des particules individuelles

d'argent ablaté de 10 nm à 4 nm environ. D'autres études ont porté sur le débit du gaz environnant : à titre d'exemple, en augmentant le débit d'argon de 1 à 2 L/min, Boulaud et al. [73] montrent une réduction de 200 nm à 80 nm du diamètre des particules de cuivre ablatées avec un laser nanoseconde à 308 nm. Ce comportement a été interprété par un mécanisme d'agglomération défavorisé des particules. Par ablation nanoseconde de couches de peinture déposées sur des substrats en aluminium, Dewalle et al. [35] ont montré qu'en augmentant le débit de l'air dans la cellule, le phénomène d'agglomération de particules est défavorisé. Ceci peut être lié à la dilution du volume dans lequel les particules primaires interagissent pour former les agrégats.

Il est très important de noter, que les exemples donnés dans cette partie ne peuvent pas être généralisés. Comme nous l'avons déjà mentionné, la granulométrie des particules dépend de différents paramètres expérimentaux (laser, matériau, environnement) [51]. La distribution granulométrique des particules ainsi que l'influence des paramètres est spécifique pour chaque essai d'ablation même si de grandes tendances peuvent être dégagées.

II.4 Ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (AL-ICPMS) : avantages et inconvénients

Généralement, les techniques d'analyse de traces d'échantillons solides se déroulent par voie liquide comme par exemple avec la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif ICPMS. Ces techniques imposent une mise en solution de l'échantillon solide : attaque acide, chauffage, digestion micro-ondes...Ce processus de préparation d'échantillon peut être complexe et long. De même, la mise en solution de certains échantillons comme les échantillons réfractaires n'est pas toujours facile à réaliser. Il existe de plus un risque de contamination et de perte des éléments volatils.

L'ablation laser réduit considérablement le temps de préparation de l'échantillon et agit comme une source d'échantillonnage à distance. Elle couvre une large gamme allant des matériaux conducteurs jusqu'aux non-conducteurs organiques ou inorganiques [23, 53, 74]. Cette technique rapide réduit les risques de contamination de surface et permet si besoin une micro-analyse locale (généralement entre 5 et 200 μm) sur tout type d'échantillons solides [20, 59]. La masse ablatée (quelques microgrammes à quelques milligrammes) est ensuite transportée à un détecteur tel que l'ICPMS pour l'analyse des particules ablatées représentant l'échantillon solide.

Avantages de l'AL-ICPMS : l'ablation laser couplée à l'ICPMS est l'une des techniques analytiques les plus répandues permettant l'analyse multi-élémentaire et isotopique d'échantillons solides [28, 74]. La première application de l'AL-ICPMS a été mise en évidence par Gray en 1985 sur des échantillons standards géologiques [75]. L'ablation laser joue le rôle de l'échantillonneur alors que l'ICPMS assure le rôle du détecteur. Cette technique réduit le risque de contamination et permet des analyses avec des limites de détection de l'ordre de 0,1 à 100 ng/g avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques μm [53, 76]. Des analyses des matériaux homogènes par AL-ICPMS sont réalisables avec une bonne reproductibilité limitant l'incertitude relative de la mesure inférieure entre 2 et 10 % [76]. Tous ces avantages font de l'AL-ICPMS une technique analytique irremplaçable d'échantillons solides dans divers domaines : biologie et médecine [59, 61, 77, 78], archéologie [79, 80], géologie [81, 82], matériaux [83, 84], science de l'environnement [85, 86]...

Inconvénients de l'AL-ICPMS : malgré tous les avantages que présente l'AL-ICPMS, elle souffre d'une contrainte importante qui est le fractionnement élémentaire. Durant une ablation laser nanoseconde, les sources de fractionnement sont liées soit à une évaporation préférentielle des analytes par chauffage, soit à la taille des particules issues de l'ablation et au mécanisme de transport des particules [20, 29, 87]. Le fractionnement affecte les performances analytiques de la technique notamment la justesse de la mesure. L'aérosol généré n'est plus représentatif de la composition réelle de l'échantillon [20, 55]. Les études sur le fractionnement élémentaire ont été largement exploitées afin de définir les conditions expérimentales convenables, capables de réduire l'effet de cette contrainte [28, 67, 74, 88, 89].

Nous présentons quelques exemples de l'influence des paramètres du laser sur le fractionnement élémentaire et sur la sensibilité de mesure par l'ICPMS :

La distribution de la taille des particules est l'un des paramètres cruciaux affectant la reproductibilité de mesures par ICPMS. En ablation nanoseconde, même si les agrégats produits sont constitués par de petites particules, ils ne sont pas forcément complètement atomisés par le plasma. Ceci affecte la reproductibilité de mesure et engendre des pics parasites dans les signaux de l'ICPMS [55, 62, 90]. Il a été montré que le fractionnement élémentaire est réduit avec les courtes longueurs d'onde (domaine de l'UV) ce qui améliore la sensibilité et la justesse de mesure par ICPMS [91].

D'autre part, Gonzalez et al.[51] ont montré que l'intensité du signal des particules de zinc produites par une ablation femtoseconde (800 nm, 150 fs) était plus intense (facteur 50) que celle produites par une ablation nanoseconde (266 nm). De même, une meilleure sensibilité et une réduction du fractionnement élémentaire ont été observées en raison de la finesse de l'aérosol et de la dissociation des agglomérats générés par ablation femtoseconde en comparaison avec l'ablation nanoseconde [51, 64, 71, 90].

En travaillant sur des échantillons de laiton, Diwakar et al. [62] ont montré que la durée d'impulsion de laser influence la sensibilité de mesure en ICPMS. Pour une même fluence laser (1,5 J/cm²), il a été montré que l'intensité de signal de cuivre mesuré par ICPMS est plus importante pour une durée d'impulsion de 40 fs en comparaison avec une impulsion de 300 ps. Les auteurs ont lié ce résultat à la taille des agglomérats facilement dissociables générés pour une durée d'impulsion femtoseconde.

Différentes possibilités existent pour prendre en compte cet effet de fractionnement élémentaire en ICPMS comme l'utilisation de matériaux de références certifiés en concentration. Ces matériaux doivent présenter une composition chimique de la matrice similaire à celle de l'échantillon étudié. Cependant, la difficulté est la non-disponibilité de tous les matériaux de référence, par exemple pour les analyses des échantillons environnementaux. Face au manque de matériaux de référence, un des moyens permettant de pallier cette difficulté est l'utilisation de la technique de dilution isotopique. En quelques mots, la dilution isotopique est basée sur la mesure des rapports isotopiques d'un élément de l'échantillon à tester et d'un traceur isotopique certifié qui est le même élément mais d'isotopie différente et dont la concentration est également certifiée. Associée à la spectrométrie de masse, la dilution isotopique est reconnue comme une méthode fiable de mesure de la concentration d'un élément et permettant de corriger les effets de matrice.

II.4.1 Comparaison de l'AL-ICPMS avec différentes techniques d'analyse d'échantillons solides

L'AL-ICPMS est l'une des techniques les plus répandues pour l'analyse d'échantillons solides. Selon les besoins analytiques nécessaires, d'autres techniques performantes existent et permettent l'analyse élémentaire des échantillons solides avec des limites de détections allant de ng/g aux centaines de µg/g. Parmi ces techniques nous pouvons citer : la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS), la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) et la spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS),

la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectrométrie de fluorescence X (XRF), la Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS)... Afin de situer la technique d'AL-ICPMS, le tableau I-2 regroupe les performances et les limitations de chacune de ces techniques.

L'AL-ICPMS a l'avantage d'être applicable à tout type d'échantillon, quelle que soit sa forme, sa taille et sa nature. Cette technique se caractérise par sa rapidité d'analyse et sensibilité qui permet l'analyse d'éléments à l'état ultra trace. Une résolution spatiale de quelques μm peut être obtenue par AL-ICPMS. En tant qu'analyse élémentaire et isotopique, la résolution spatiale en profondeur de l'AL-ICPMS est limitée à quelques centaines de nm.

Il faut noter que ces techniques, largement appliquées dans les laboratoires de recherche, assurent une richesse et une complémentarité d'informations sur un échantillon donné.

Tableau I-2 : Comparaison de différentes techniques d'analyse d'échantillons solides (tableau reproduit de [53]).

	AL-ICPMS	LIBS	SDL - GDMS	AES	XPS	XRF	SIMS
Source	Ablation laser	Ablation laser	Plasma d'argon	Electrons primaires	Rayons X	Rayons X	Faisceau d'ions
Détection	Rapport masse/charge des atomes ionisés	Raies d'émission du plasma	OES: raies d'émission MS: masse/charge des atomes ionisés	Electrons Auger	Photoélectrons	Rayons X réémis	Ions secondaires
Information	Elémentaire, isotopique	Elémentaire	SDL : Elémentaire, GDMS : élémentaire et isotopique	Elémentaire	Elémentaire et environnement chimique	Elémentaire	Elémentaire, isotopique et moléculaire
Résolution latérale	>10 μm	Typiquement 10-100 μm	Quelques mm	30-100 nm	3-10 μm	30 nm-100 μm	0,1-1 μm
Résolution en profondeur	0,1-0,5 μm	0,1 à 0,5 μm	10 nm	quelques nm	5-10 nm	10-100 μm	2 nm

	AL-ICPS	LIBS	SDL - GDMS	AES	XPS	XRF	SIMS
Limite de détection	0,1 à 100 ng/g	0,1 à 100 µg/g	de l'ordre du ng/g	1000 µg/g	1000 µg/g	1000 µg/g	de l'ordre du ng/g au µg/g
Reproductibilité	1-10 %	1-10 %	5 %	10 - 30 %	3-5 %	1-10 %	10-20 %
Limitations	Fractionnement, nécessité d'étalons pour la quantification,	Effet de matrice, interférence de raies	SDL : interférences optiques GD-MS : interférences isobariques, résolution latérale importante.	ultravide (analyse échantillons biologiques pas possible), échantillon conducteur	Exploitation des données délicate	Effet de matrice	ultravide (analyse échantillons biologiques pas possible)
Références	[76]	[56, 92]	[93, 94]	[95, 96]	[96]	[97, 98]	[99, 100]

II.4.2 Pouvoir de résolution de l'AL-ICPMS

En ablation laser (AL-ICPMS, AL-ICP-AES ou LIBS), la résolution latérale typiquement atteinte est de quelques dizaines de μm . Cependant, des travaux ont été menés afin de réduire autant que possible ce pouvoir de résolution. Des résolutions spatiales inférieures à 2 μm ont ainsi été démontrées [56].

Malgré le développement apporté à l'AL-ICPMS, sa résolution latérale est toujours limitée par le critère de Rayleigh dû à la loi de la diffraction de la lumière. En AL-ICPMS, le faisceau laser ne peut pas être focalisé sur une surface de dimension sub-longueur d'onde. Cependant, la résolution micrométrique de l'AL-ICPMS n'est pas suffisante pour des analyses très locales comme pour l'analyse de très fines structures dans des cellules et des tissus biologiques [101], l'analyse en nanoélectronique [102], l'analyse d'inclusions dans des échantillons géologiques [103], l'analyse fine de matériaux (inclusion, joints de grains)...D'où le besoin indispensable de développer un outil d'analyse d'échantillons solides qui peut offrir à la fois une étude de la morphologie de surface à l'échelle nanométrique et une information chimique élémentaire avec une haute sensibilité et une haute justesse.

Les techniques de caractérisation de surface à l'échelle nanométrique les plus utilisées sont les microscopes électroniques à balayage et les microscopes à balayage de pointe (acronyme anglais SPM pour Scanning Probe Microscope) [4]. La microscopie SPM est basée sur le même principe que la microscopie SNOM sans ouverture (ou à pointe diffusante). Cependant en SNOM sans ouverture, la pointe détecte une intensité lumineuse émise par les structures sub-longueur d'onde en surface de l'échantillon. En SPM, la pointe détecte une grandeur physique (courant électrique ou force d'interaction pointe-échantillon) dans une zone d'interaction nanométrique. La microscopie SPM regroupe la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique AFM, qui seront présentées dans les parties III.1 et III.2 de ce chapitre. (*Pour les microscopes en champ proche avec et sans ouverture voir les annexes 1 et 2*).

Si des images de topographie de surface à l'échelle nanométrique (dizaines de nm pour le MEB et quelques nm pour les SPM) sont réalisables, sans aucune connaissance préalable de la nature de l'échantillon, il est souvent difficile voire impossible d'identifier sa composition chimique avec ces instruments. La combinaison de l'AL-ICPMS comme technique d'analyse chimique d'échantillons solides avec les techniques d'imagerie de surface à haute résolution

(notamment avec les microscopes optiques en champ proche qui opèrent sous pression atmosphérique), s'avère potentiellement particulièrement intéressante [4, 8]. Ce système hybride d'analyse permet d'obtenir des informations complémentaires sur une zone d'intérêt de quelques nanomètres : composition chimique et morphologie de surface.

Afin de mieux comprendre cette association nous allons détailler dans un premier temps les techniques de microscopie à sonde locale et ensuite leur couplage avec l'AL-ICPMS.

III. Microscopie à balayage de pointe (SPM)

Dans une configuration SPM, une pointe balaye ligne par ligne la surface d'un échantillon dans les trois dimensions de l'espace. Le principe de fonctionnement de la microscopie à sonde locale est présenté dans la figure I-5 .

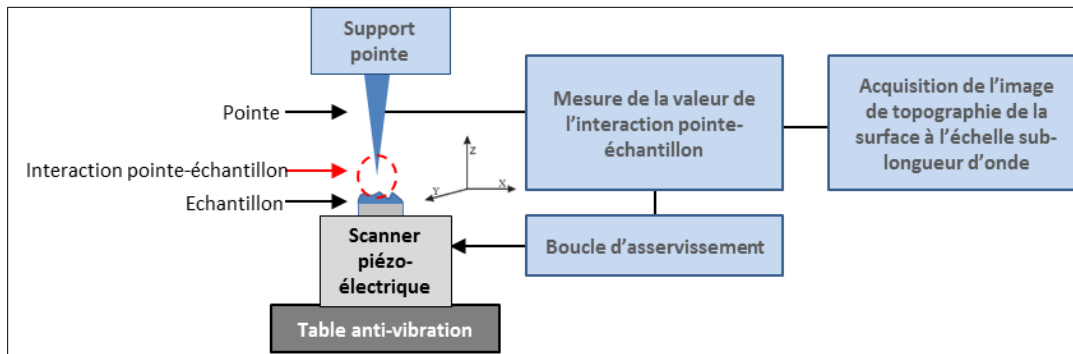


Figure I-5 : Principe de fonctionnement de la microscopie à sonde locale.

Des éléments piézo-électriques sont utilisés afin d'assurer de très faibles déplacements entre la sonde et l'échantillon. Par balayage de la surface, la pointe détecte une grandeur physique d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Les différents types de SPM diffèrent par la nature de l'interaction pointe/échantillon détectée ainsi que par le type d'informations recueillies (topographie, magnétisation locale, caractérisation optique locale...). La pointe est maintenue à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon afin d'accéder aux informations des nanostructures de surface (domaine du champ proche) [6, 104]. La pointe est reliée à un système d'asservissement permettant de contrôler en permanence sa distance à la surface de l'échantillon. Ce contrôle de position permet de prévenir tout risque de contact direct pointe-échantillon et d'éviter l'endommagement de l'échantillon. La variation de la réponse du système d'asservissement, en fonction de la variation de la grandeur physique mesurée, est enregistrée au cours du balayage. Des images de topographie à haute résolution

sont ainsi obtenues et diverses propriétés locales de l'échantillon (structurales, électroniques, optiques) sont accessibles [11, 104]. La cartographie de l'échantillon peut être réalisée soit en effectuant un balayage de la surface de l'échantillon, soit par déplacement de l'échantillon au-dessous de la pointe.

III.1 Microscope à effet tunnel (STM)

Découvert par Gerd Binnig and Heinrich Rohrer [19, 105], le microscope à effet tunnel ou STM (en anglais Scanning Tunnel Microscope) est un outil très important pour l'imagerie des échantillons solides à l'échelle atomique. Ces auteurs ont été les pionniers dans le développement des microscopes en champ proche à résolution nanométrique.

L'effet tunnel est un phénomène physique qui se produit au niveau des particules élémentaires. L'effet tunnel est une conséquence de la dualité onde-corpuscule des particules [106]. Grâce à cet effet, une particule peut traverser une région de l'espace de hauteur de potentiel V_0 , appelée barrière de potentiels, en empruntant « un tunnel ». Ceci est réalisable si la fonction d'onde associée à cette particule se propage sur un domaine de dimensions similaire à celui de la barrière. Le fonctionnement d'un STM est basé sur cet effet tunnel. Le principe de fonctionnement d'un STM est présenté figure I-6.

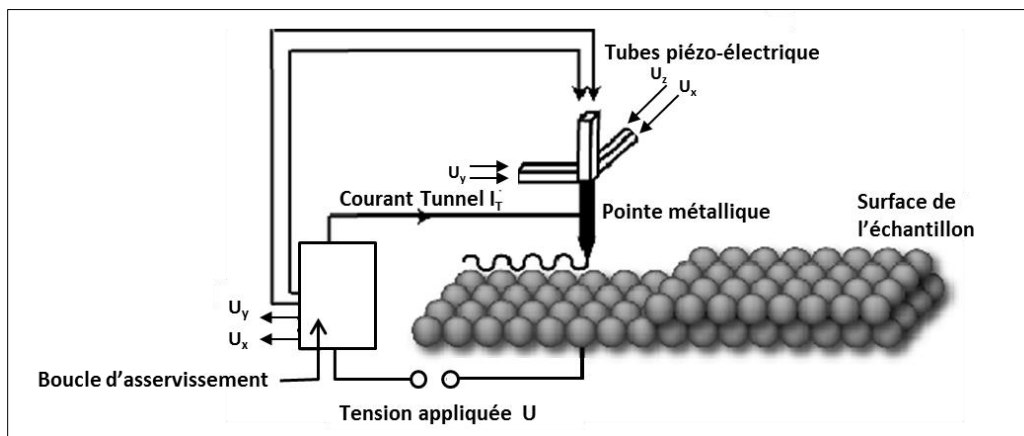


Figure I-6 : Schéma de principe de fonctionnement d'un STM.

Les pointes utilisées en STM sont préparées par érosion électrolytique et sont les plus souvent un alliage platine/iridium, de l'argent, du tungstène.... Les pointes présentent des rayons de courbure de quelques centaines de nanomètre. Leur processus de fabrication, le choix de l'électrolyte adéquat ainsi que l'optimisation du processus en fonction des paramètres de la pointe sont discutés dans la littérature [11, 107-109].

Lorsque la pointe métallique est suffisamment proche de la surface d'un échantillon conducteur (quelques nm), elle pénètre le nuage électronique au voisinage de la surface. En appliquant une tension U_T entre la pointe et la surface, les électrons franchissent l'espace vide entre la pointe et l'échantillon par effet tunnel. Un flux d'électrons ou un courant tunnel I_T s'installe [104, 106]. Le courant tunnel est proportionnel à la densité du nuage électronique qui suit la répartition des atomes à la surface. Le microscope à effet tunnel permet d'imager la topographie de la surface à l'échelle de l'atome.

Binnig et Rohrer [19, 105] ont montré la dépendance exponentielle du courant I_T avec la distance séparant la pointe et la surface. La pointe métallique balaye la surface de l'échantillon en se déplaçant parallèlement (plan x, y) et perpendiculairement (direction z) au-dessus de cette surface. Ce déplacement est assuré par un système de trois éléments piézo-électriques P_x, P_y et P_z commandés par trois tensions U_x, U_y et U_z . Le mouvement transversal en x et y est commandé par les tensions U_x et U_y . Le mouvement vertical de la pointe est commandé par la tension U_z . La pointe est maintenue à une distance de quelques nm de la surface de l'échantillon. Le mouvement de la pointe décrit le relief de la surface et une image tridimensionnelle est donnée.

Deux modes de balayage sont possibles : mode courant constant et mode hauteur constante. En mode courant constant, la boucle d'asservissement contrôle la position de la pointe en direction z en fonction de la topographie de l'échantillon afin de conserver un courant tunnel constant. En mode hauteur constante, la boucle d'asservissement est inactive et la pointe est maintenue à une distance constante et on mesure le courant. Dans ce cas, il faut s'assurer que la surface de l'échantillon est parfaitement plane pour éviter de détériorer la pointe et d'endommager l'échantillon.

Cependant, malgré le grand intérêt du STM et même s'il est capable d'atteindre la résolution atomique, il ne peut être utilisé que pour l'analyse des échantillons conducteurs [110, 111]. Afin de remédier à cet inconvénient et pour pouvoir étudier la surface des échantillons isolants (échantillons organiques, polymères, échantillons biologiques, céramiques...), Binnig et al. [112] ont proposé un autre type de microscopie à sonde locale qui est le microscope à force atomique.

III.2 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) a été conçu par Binnig et ses collaborateurs en 1986 comme une application du concept du STM [112]. L'AFM repose également sur l'interaction entre une pointe et un échantillon qui peut être conducteur, semi-conducteur ou isolant. Comme en STM, la pointe balaye la surface dans les trois dimensions de l'espace avec une résolution latérale nanométrique. Théoriquement, la résolution verticale en z est de l'ordre de 0,02 nm et la résolution latérale est de l'ordre de 0,01 nm [113]. Cependant, contrairement au STM, l'AFM consiste à mesurer les forces d'interactions entre les atomes de la pointe et de l'échantillon [110, 112, 114].

III.2.1 Composants de l'AFM

Le concept de l'AFM est dérivé de celui du STM. Les principaux composants de l'AFM sont les suivants: un support piézo-électrique, un levier, un rayon laser, une photodiode, une boucle d'asservissement et l'élément clef qui est la pointe [110-115] :

Systeme piézo-électrique : similaire au STM, l'échantillon à analyser avec un AFM est balayé dans les trois directions de l'espace grâce à des éléments piézoélectriques. Ces éléments sont très précis avec un pas de déplacement de l'ordre du nanomètre.

Levier (ou cantilever en anglais) : le levier est assimilé à un ressort à l'extrémité duquel est intégrée la pointe. Ce ressort assure la détection des forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Ce capteur souple se déforme sous l'effet des forces d'interaction détectées. Ces forces modifient la déflexion ou la torsion du cantilever (Figure I-7).

Un rayon laser : une diode laser émet un rayonnement laser qui est réfléchi par l'extrémité du cantilever. L'influence des forces d'interaction pointe-échantillon sur la déflexion du cantilever est détectée par une photodiode.

Une photodiode : une photodiode à quatre quadrants permet de détecter le faisceau laser réfléchi. Ces quadrants assurent la détection des mouvements de flexion et de torsions du cantilever en mesurant la position du signal laser réfléchi.

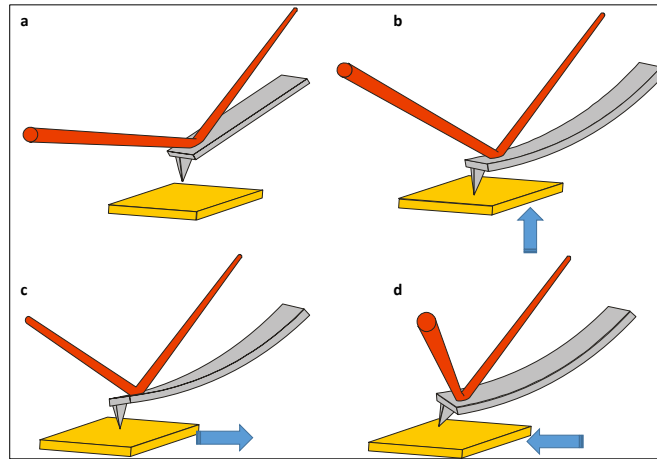


Figure I-7 : Déformation du cantilever d'une pointe AFM; a) Pointe loin de l'échantillon, pas d'interaction de force ; b) déflexion du cantilever (pointe en contact avec l'échantillon) ; c et d) torsion du cantilever.

Une boucle d'asservissement (de rétroaction) : Comme pour le STM, une boucle d'asservissement est utilisée dans l'AFM. Le signal réfléchi et détecté par la photodiode est comparé au signal de consigne. La différence de la valeur de ces deux signaux donne naissance à un signal de biais. Ce dernier est envoyé au tube piézo-électrique vertical qui grâce à la boucle d'asservissement répond à cette variation. La boucle contrôle soit la position de la pointe (mode hauteur constante) soit la valeur de la force d'interaction (mode force constante) pendant le balayage.

Une pointe : c'est l'élément important de cette configuration de microscopie à sonde locale. Une pointe métallique fine présentant un rayon de courbure de quelques nanomètres est mise en contact ou approchée à quelques nm au-dessus de l'échantillon. Cette pointe suit le relief de l'échantillon à analyser. Une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon est formée.

La résolution atteinte par l'AFM dépend principalement de la taille de sa pointe. Pour une meilleure résolution latérale, le balayage avec les pointes fines est privilégié. Idéalement, il est préférable que l'extrémité de la pointe soit constituée d'un seul atome en interaction avec la surface. Pratiquement, vu que de telles conditions sont difficilement atteignables, des pointes AFM de rayon de courbure allant de quelques nm à quelques dizaines de nm existent commercialement.

Les pointes AFM sont le plus souvent en silicium (Si) ou nitrure de silicium (Si_3N_4) et fabriquées par des procédés d'attaque chimique (cf. *Annexe 2 : Fabrication des sondes à*

ouverture et à pointe diffusante). Pour certaines applications spécifiques des pointes spéciales sont utilisées. Nous citons les pointes rendues conductrices par revêtement d'une couche métallique (Au, Pt) pour réaliser les mesures des propriétés conductrices de l'échantillon. Les pointes en diamant rendues conductrices par dopage au bore pour les mesures de résistance de contact. De même, des pointes magnétiques ou des pointes avec une particule à leur extrémité, existent pour les mesures des propriétés magnétiques de l'échantillon.

III.2.2 Principe de fonctionnement de l'AFM

Le principe de fonctionnement de l'AFM est présenté figure I-8.

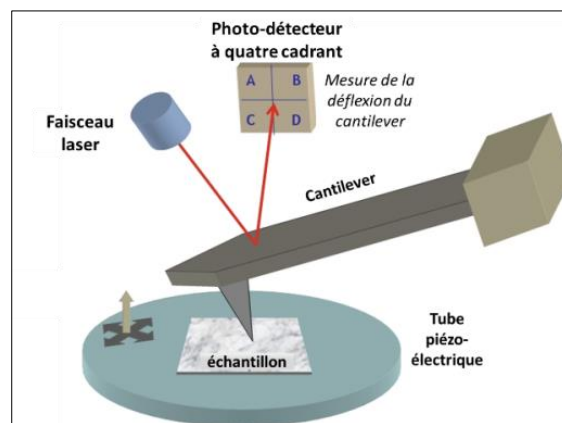


Figure I-8 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

Le système cantilever-pointe peut être assimilé au système ressort-masse de la loi de Hooke [111, 115, 116]. La mesure des forces inter-atomiques par l'AFM peut être basée sur cette loi définissant le comportement d'un ressort soumis à une déformation élastique. Le ressort est remplacé par le cantilever et le poids appliqué est remplacé par la force d'interaction pointe-échantillon. Quant au comportement du ressort sous l'action du poids appliqué, il est remplacé par la déflexion du cantilever soumis à ces forces d'interactions.

La déflexion Δz du cantilever mesurée par la photodiode est :

$$\Delta z = \frac{F}{K} \quad (4) \quad \text{avec} \quad K = \frac{w \cdot E \cdot p^3}{4L^3} \quad (5)$$

Avec K : constante de raideur du cantilever (N/m)

F : force d'interaction pointe-échantillon (nN)

E : module d'élasticité du levier (N/m²)

w : largeur du levier

L : longueur du levier

p : épaisseur du levier

Exemple : Les pointes AFM en silicium (AppNano) ont une constante de raideur qui varie entre 13 et 77 N/m. Pour une déflexion du cantilever $\Delta z = 2 \text{ nm}$, la force d'interaction pointe-échantillon varie entre 26 et 150 nN.

Les cantilevers qui existent actuellement présentent des dimensions et des constantes de raideur variées (de 0,01 à quelques centaines de N/m). Ceci permet d'élargir la gamme de forces d'interaction détectées. Les cantilevers sont en général en silicium, nitrure de silicium ou silice. Leur longueur varie entre 100 et 200 μm , leur largeur est de l'ordre de 20 à 40 μm et leur épaisseur varie entre 0,2 et 2 μm .

III.2.3 Modes de fonctionnement de l'AFM

L'AFM peut opérer selon différents modes. Les plus courants sont le mode contact, le mode résonant et le mode intermittent (mode tapping).

Mode contact : la pointe est amenée en contact direct avec la surface de l'échantillon. La pointe balaye la surface en maintenant la déflexion du levier constante au cours de ce déplacement, c'est-à-dire en maintenant une force constante. Si une variation de la déflexion du levier causée par la topographie de la surface est détectée, la boucle d'asservissement compense cette variation en ajustant la position de l'échantillon (selon l'axe z). Ce mode est appelé mode à force constante et donne les informations de la topographie de l'échantillon. Il est préférable de travailler avec des cantilevers à faible constante de raideur (0,01 à 1 N/m), pour éviter les forces trop élevées qui peuvent endommager l'échantillon. Ce mode est facile à utiliser, rapide et présente la meilleure résolution.

Mode résonant : le cantilever est en vibration à sa fréquence de résonance. Dans ce cas, la pointe n'est plus en contact avec la surface, elle est portée à une distance d'environ 10 nm au-dessus de l'échantillon. Les forces d'interaction entre la pointe et la surface modifient la vibration du cantilever. Cette variation d'amplitude ou de fréquence de résonance de la pointe est enregistrée. Puisque la pointe oscille relativement loin de la surface de l'échantillon, la résolution de la topographie est moins bonne que celle du mode contact. Cependant ce mode peut être adéquat pour l'analyse des échantillons fragiles qui risquent d'être endommagés avec le contact de la pointe.

Mode intermittent : dans ce mode, le cantilever est aussi en vibration mais il est plus proche de la surface de l'échantillon que dans le cas du mode résonant. Cependant l'oscillation du cantilever est amortie par contact intermittent de la pointe avec la surface. Ce mode visualise

la topographie de l'échantillon et donne des informations concernant les propriétés de surface (viscoélasticité, rigidité, dureté...) grâce à l'acquisition d'une image de contraste de phase. Le mode intermittent permet l'imagerie d'échantillons fragiles et délicats avec moins de dégâts qu'en mode contact, mais avec une résolution supérieure à celle du mode résonant.

III.2.4 Avantages et inconvénients de l'AFM

D'après ce qui précède et en quelques mots, l'AFM est un outil d'imagerie très puissant assurant une résolution à l'échelle de quelques nanomètres. Il réalise des images tridimensionnelles de topographie de tout type d'échantillons à l'air ambiant, en atmosphère contrôlée, en milieu liquide ou sous vide. Il permet également d'accéder aux propriétés physiques de la surface (élasticité, interactions intra- et inter-atomiques...). Cependant, cet appareil est très sensible aux vibrations et au bruit. Il est nécessaire qu'il soit, le plus efficacement possible, isolé du son et des vibrations (table anti-vibration, caisson acoustique...).

III.2.5 Comparaison de la SPM (AFM et STM) avec le microscope électronique à balayage (MEB)

En tant que technique d'imagerie de surface à l'échelle sub-micrométrique, le microscope électronique à balayage s'impose à la fois comme un concurrent et un complément à l'AFM et à la STM.

Le microscope électronique à balayage permet la caractérisation d'échantillons solides à l'échelle nanométrique. Son principe est basé sur l'interaction électrons-matière. Un fin faisceau d'électrons primaire monocinétique balaie la surface d'un échantillon, point par point. L'interaction des électrons primaires avec la surface de l'échantillon permet d'accéder à des informations différentes selon la type d'interaction qui en résulte (électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, rayons X...) [117].

L'imagerie en électrons secondaires permet d'obtenir une information topographique provenant des électrons réémis en extrême surface (couche inférieure à 10 nm). L'imagerie en électrons rétrodiffusés permet d'accéder à des informations qualitatives sur la variation de composition chimique. Sur l'image, une zone riche en un élément lourd apparaîtra plus "blanche" que celle ayant un numéro atomique faible. Si l'interaction électrons-matière conduit à l'ionisation de l'atome par émission d'électrons, cet atome est alors excité. Il se désexcite par émission des rayons X caractéristiques de chaque élément. Une microanalyse

EDX (en anglais *energy dispersive X-ray spectroscopy*) est ainsi possible (incertitude entre 0,2 et 0,4 % pour les éléments lourds et entre 3 à 5% pour les éléments légers) avec une résolution spatiale de l'ordre du μm .

Le tableau I-3 résume les caractéristiques de trois techniques d'imagerie d'échantillons solides à haute résolution : STM, AFM et MEB [117-120].

Tableau I-3 : *Tableau de comparaison entre STM, AFM et MEB.*

	STM	AFM	MEB
Source	Pointe de balayage dans le domaine de champ proche d'un échantillon	Pointe de balayage dans le domaine de champ proche d'un échantillon	Faisceau d'électrons primaires
Détection	Courant d'électrons pointe métallique-échantillon	Forces d'interaction pointe-échantillon par déflexion du cantilever	Electrons secondaires et transmis
Environnement	Air ambiant, atmosphère inerte, sous vide	Air ambiant, atmosphère inerte, milieu liquide, sous vide	Sous vide
Imagerie de surface	Tridimensionnelle (x, y, z)	Tridimensionnelle (x, y, z)	Bidimensionnelle (x, y)
Information obtenues	Topographie de surface, informations électroniques locales. Pas d'analyse chimique	Topographie, propriétés magnétiques, électriques. Pas d'analyse chimique	Topographie, composition par contraste des éléments. Analyse chimique possible via l'EDX

	STM	AFM	MEB
Type d'échantillons	Conducteur	Conducteur, semi-conducteur, isolant.	Conducteur (préférable), semi-conducteur (avec une colle en aluminium), isolant (par métallisation)
Surface balayée	Dizaines de μm	Dizaines de μm	Plusieurs mm
Résolution	1 nm	1 nm	Dizaines de nm
Rugosité de surface	Imagerie en z est limitée avec une rugosité maximale de quelques μm	Imagerie en z est limitée avec une rugosité maximale de quelques μm	Imagerie est possible pour une rugosité de quelques mm (Profondeur de champ importante)

IV. Couplage de l'AL avec la microscopie optique en champ proche

Comme nous l'avons évoqué dans la partie II.4.2 de ce chapitre, malgré tous les atouts de l'AL-ICPMS, la résolution spatiale de cette technique est limitée à quelques μm en raison de la limite de diffraction de la lumière. À cause de cette limitation, il n'existe pas d'appareil analytique disponible commercialement pour la nano-analyse d'échantillons solides avec la spectrométrie de masse. Cependant, les techniques d'analyse à haut pouvoir de résolution à l'échelle sub-micrométrique (comme AES, SIMS, XRF du tableau I-2) imposent certaines exigences : un ultravide poussé, une petite taille de l'échantillon... et ne permettent pas forcément des analyses élémentaires et isotopiques avec la justesse et la fidélité requises. Ces conditions restreignent la gamme d'échantillons capable d'être exploités par ces techniques, en particulier pour les échantillons biologiques.

Au début des années 2000, des études ont montré la possibilité de s'affranchir de la barrière de diffraction de la lumière en réussissant à réaliser l'échantillonnage à l'échelle nanométrique par la technique "d'ablation laser en champ proche" (NF-LA : near-field laser ablation) [8, 121, 122]. C'est cette technique que nous allons développer dans les paragraphes suivants.

IV.1 Principe de l'ablation laser en champ proche

L'ablation laser en champ proche consiste à coupler un faisceau laser à un microscope optique en champ proche (SNOM) à ouverture ou à pointe diffusante (*cf. annexe 2 : SNOM à ouverture et SNOM à pointe diffusante*). Le faisceau laser est ainsi concentré sur une zone d'interaction de dimension proche de celle du diamètre de la fibre (SNOM à ouverture) ou du diamètre de la pointe utilisée (SNOM à pointe diffusante).

Deux types de configurations d'ablation laser en champ proche existent et sont connues sous les expressions : "aperture near-field laser ablation" et "apertureless near-field laser ablation". Dans les deux configurations, la résolution latérale dépend de la nature et des dimensions de la fibre optique ou bien du rayon de courbure de la pointe. La section suivante est consacrée à la description de ces deux configurations ainsi qu'à la discussion des travaux réalisés avec chaque configuration.

IV.2. Principe de l'ablation laser en champ proche en mode "aperture"

Dans une configuration d'ablation laser en champ proche à ouverture, le faisceau laser est guidé à travers une fibre optique étirée et présentant une extrémité de quelques centaines de nanomètre. La fibre assure donc le rôle d'un guide optique du rayonnement laser [100]. L'extrémité de la fibre est placée dans la zone du champ proche de l'échantillon. La distance fibre-échantillon est maintenue à quelques nanomètres via un dispositif d'asservissement « *shear-force* » utilisant un diapason en quartz, la fibre optique étant fixée sur l'un de ses bras. Le diapason est excité selon sa fréquence propre. La vibration est transmise à cette fibre qui oscille parallèlement à la surface de l'échantillon. Le principe du mode shear-force consiste à détecter les forces de friction et de cisaillement entre l'extrémité de la fibre optique et la surface de l'échantillon [11]. Lorsque le laser est guidé à travers la fibre optique, il éclaire la surface de l'échantillon sur une zone sub-micrométrique sur laquelle l'ablation peut se produire. Il en résulte alors un faible volume de matière retiré de cette zone. La matière ablatée peut être par la suite analysée par spectrométrie de masse [8, 123, 124] ou par LIBS [121, 125, 126] pour une étude moléculaire et/ou élémentaire qualitative ou quantitative.

IV.2.1 Applications de l'ablation laser en champ proche en mode "aperture"

Plusieurs équipes ont développé et utilisé cette approche d'ablation laser en champ proche pour différentes analyses : analyse de polymères et d'échantillons organiques [8, 121, 122, 127, 128], analyse de matériaux [125, 126, 129, 130], analyse de composants nanoélectroniques [102]... Différents mécanismes ont été mis en jeu : l'ablation

laser, la désorption et la nanolithographie de surface. En quelques mots, la désorption est le phénomène inverse de l'adsorption. Lors de la désorption provoquée par l'ablation laser en champ proche, les liaisons entre les molécules de l'échantillon à analyser se brisent et les molécules se détachent du substrat. La nanolithographie est le procédé de création de structures de dimensions sub-longueur d'onde (motifs) sur un substrat en y déposant une résine photosensible et en l'éclairant à travers un masque identique au motif à transférer.

Dans cette partie nous présentons les principaux travaux réalisés par ablation en champ proche en mode ouverture pour différentes applications.

Analyse d'échantillons organiques

Kossakovski et al. [122] ont publié la première application sur le couplage d'un faisceau laser avec une fibre optique afin de réaliser des analyses moléculaires avec un spectromètre de masse à temps de vol. Une fibre optique en quartz de 200 nm de diamètre maintenue à 10 nm au-dessus de l'échantillon est illuminée par un faisceau laser à azote ($\lambda = 337$ nm et $\tau=3$ nanosecondes). L'échantillon a été préparé à partir d'une solution d'acétylcholine (Ach) et d'acide dihydroxybenzoïque (DHB) séchée sur un substrat en cuivre. Après 100 impulsions laser, le spectre de masse montre des pics clairement résolus de différents composants de l'échantillon. Cependant, la résolution spatiale atteinte était de l'ordre de 1 μ m. Selon les auteurs, il est possible d'amener la résolution à l'échelle sub-micrométrique en améliorant la sensibilité du TOF-MS et en contrôlant les conditions expérimentales (propriétés de la fibre, éclairage laser...).

Cette première application a été suivie par une autre étude trois ans plus tard par Stöckle et ses collaborateurs [8]. Partant sur le même principe et afin d'exploiter les nanostructures des échantillons organiques (anthracène et bis (phényle-N, N-diethyltriazène)) par désorption/ablation laser, l'instrumentation utilisée était constituée d'un faisceau laser Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm et $\tau = 35$ picosecondes) guidé à travers une fibre optique métallisée en aluminium (diamètre = 200 nm). La fibre optique était maintenue à quelques nanomètres (5 à 15 nm) de la surface de l'échantillon. Un tube en acier inoxydable à extrémité effilée, placé au voisinage de la fibre (< 5 μ m) permettait le transport de la matière ablatée vers un spectromètre de masse quadripolaire, après ionisation par impact électronique. Avec une énergie laser de 2 nJ, des cratères de 200 nm de diamètre et de 20 nm de profondeur ont été obtenus. Après ablation, des signaux correspondants à la masse des fragments moléculaires caractéristiques des analytes ont été enregistrés par le spectromètre de masse, correspondant à

une sensibilité de 2 amol. Suite à l'ablation, des images de topographie de l'échantillon ont été enregistrées par balayage de la fibre du microscope SNOM. L'équipe de Stöckle était la première à montrer la faisabilité de l'ablation laser en champ proche couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse simultanée de la topographie de surface et de la composition chimique d'échantillons solides organiques à l'échelle nanométrique.

Nudnova et al. [124] ont mis en évidence l'imagerie par spectrométrie de masse sur des matrices MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption-Ionisation ou désorption-ionisation laser assistée par matrice) avec une résolution spatiale de 2 μm . L'instrumentation combinait un laser Nd:YLF guidé à travers une fibre optique d'une configuration SNOM à ouverture. Après ablation/désorption des échantillons, la matière ablatée est transportée vers un spectromètre de masse à temps de vol à travers un capillaire "actif" basé sur une décharge à barrière diélectrique. Le capillaire consiste en un tube en quartz entouré par deux pièces en cuivre assimilé à deux électrodes traversées par un courant alternatif. Cette configuration du capillaire permet d'assurer, en même temps, l'ionisation de la matière ablatée et son transport vers le spectromètre de masse. Afin d'étudier l'influence du diamètre de la fibre sur la taille des cratères, des fibres optiques de diamètre de 50, 400 et 450 nm ont été testées. Les auteurs ont montré que la forme et la dimension de la fibre influencent principalement la taille du spot laser et la quantité d'énergie du laser éclairant la surface de l'échantillon. La fibre à plus grand diamètre (450 nm) assure une densité d'énergie déposée sur la surface de l'échantillon plus importante que la fibre de 50 nm de diamètre. Le rapport entre l'énergie du laser à la sortie de la fibre et l'énergie initiale du laser est de 0,9 % pour les fibres présentant un diamètre de 450 nm. Pour une même quantité de matière ablatée (0,5 fmol), l'énergie du laser appliquée avec la grande fibre est d'environ 80 nJ, pour environ 130 nJ nécessaire avec la fibre la plus fine. Les auteurs ont montré que les cratères obtenus par ablation en champ proche présentent un diamètre à mi-hauteur beaucoup plus important que la profondeur (rapport diamètre/profondeur varie entre 3 et 10 en augmentant l'énergie du laser). En augmentant l'énergie du laser, le diamètre à mi-hauteur des cratères montre une dépendance moins importante que la profondeur des cratères. Après plusieurs tirs laser, des cratères de 2 μm de diamètre et de 200 nm de profondeur ont été obtenus sur les matrices testées (le nombre de tirs cumulés n'est pas précisé).

Dans une autre étude, Zenobi et al. [123] ont étudié l'influence des paramètres de la fibre et de l'énergie du laser sur les dimensions des cratères obtenus par AL-SNOM couplée à un spectromètre de masse combinant deux analyseurs, trappe d'ion et temps de vol, sur des

échantillons organiques (acide 2,5 dihydroxybenzoïque et anthracène). Les résultats ont montré que les diamètres des cratères obtenus dépendent de la forme et des dimensions de la fibre. D'autre part, avec la même fibre et pour une énergie du laser d'environ 70 μJ du laser, les cratères obtenus après 100 tirs laser ont été plus larges que ceux obtenus avec 50 tirs laser. De même, après 50 tirs laser, la taille des cratères diminue lorsque l'énergie passe de 70 μJ à 30 μJ . Avec leur propre système développé, les auteurs ont réalisé des images de topographie de l'échantillon avant et après ablation et une analyse moléculaire de leurs échantillons avec une sensibilité de 60 fmol.

Analyse des matériaux

Afin d'effectuer une analyse chimique à l'échelle nanométrique et d'exploiter l'effet de la longueur d'onde sur le comportement d'un échantillon de silicium, l'équipe de Russo [125, 126] a adopté l'approche NF-LA à ouverture pour développer une analyse par LIBS en champ proche. Le faisceau laser Ti:Sapphire ($\tau = 100$ femtosecondes) a été guidé à travers la fibre optique (revêtement aluminium et diamètre compris entre 100 et 150 nm) jusqu'à la surface de l'échantillon. À $\lambda = 400$ nm, des cratères de dimensions sub-30 nm ont été obtenus et une résolution de $\lambda / 13$ est atteinte. Alors que pour $\lambda = 800$ nm, des "bosses" de matière et des modifications de surface ont été obtenues, sans présence de cratères. Cette différence de comportement est due, selon les auteurs, à la différence de la longueur de pénétration optique dépendante de chaque longueur d'onde. Cependant, aucune raie d'émission par LIBS n'a été détectée par la caméra de détection ICCD. Les auteurs considèrent que les performances de leur configuration peuvent être améliorées en utilisant des fibres optiques à diamètre plus large, en contrôlant les paramètres du laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, énergie, nombre de tirs laser) et en optimisant le système de détection des raies d'émission.

Hwang et al. [129] se sont intéressés à l'étude de l'évolution du plasma produit par une ablation laser en champ proche. Le faisceau laser Nd:YAG ($\tau = 4$ à 6 nanosecondes) éclaire des échantillons constitués de 200 nm de chrome déposés sur un substrat en silicium, à travers une fibre optique placée à 10 nm au-dessus de l'échantillon. A une énergie de 130 nJ, le cratère obtenu présentait un diamètre de 800 nm et une profondeur de 200 nm (toute la couche de chrome a été ablatée). À cette valeur d'énergie aucune formation de plasma n'a été observée. En augmentant l'énergie du laser (261 et 522 nJ), des rebords de matières et un plasma ont été observés. L'évolution du plasma en fonction du temps a été étudiée avec la plus grande énergie du laser ($E = 522$ nJ). Un plasma intense a été observé au moment de l'impulsion laser sur la surface de l'échantillon au-dessous de la pointe. Le plasma a été

complètement éteint 10 ns après l'impulsion laser. Pour les auteurs, ces résultats peuvent être exploités par implantation d'un système de détection LIBS pour une analyse locale des échantillons solides.

Samek et al. [130] ont développé un système d'ablation laser en champ proche pour l'analyse chimique en LIBS d'échantillons de laitons. Un laser femtoseconde ($\tau = 540$ fs) a été couplé à une fibre optique sans revêtement de 200 nm de diamètre placée à 100 nm de la surface de l'échantillon. Après 100 impulsions laser, un cratère de dimensions de 600 nm de diamètre et 200 nm de profondeur a été obtenu. Lors de l'ablation une très faible émission de lumière était visible mais la collection de cette dernière pour l'analyse des raies spectrales n'a pas été possible. En se basant sur le même principe et en utilisant un laser à azote de 3 nanosecondes de durée d'impulsion, Kossakovski et al. [121] ont mis en évidence la détection de la lumière émise pour l'analyse LIBS d'échantillons géologiques. La fibre optique utilisée est placée à 40 nm de la surface de l'échantillon. Pour une impulsion laser, un cratère de 2 μm de diamètre et de 200 nm de profondeur a été obtenu (éclairage $1 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$) et des raies d'émission des composants élémentaires des échantillons ont été exploitables (calcium, sodium, potassium, fer, magnésium).

Autres applications

Cette approche du couplage du laser avec la microscopie en champ proche a été également utilisée pour des applications de nanostructuration en champ proche d'échantillons métalliques (couche de chrome déposée sur un substrat en quartz) [131, 132] sans analyse chimique de la matière ablatée. Grâce au couplage d'un laser femtoseconde avec une fibre à revêtement métallique [131] ou avec des micropipettes en quartz [132], des nanostructures propres et avec une haute précision ont été réalisées sur les échantillons.

Le tableau I-4 résume les conditions expérimentales et les principaux résultats obtenus dans les travaux de recherche que nous venons de présenter. Couplée à des détecteurs pour l'analyse chimique moléculaire et/ou élémentaire, ou bien sans couplage, l'ablation laser en champ proche en mode à ouverture a pu montrer sa capacité à réaliser l'échantillonnage à des échelles non atteignables par les techniques d'ablation classiques. L'analyse par spectrométrie de masse (quadripolaire et à temps de vol) des échantillons organiques (polymères, matrices MALDI ...) a été démontrée. Par contre, la détection de raies d'émission pour l'analyse en LIBS n'a pas toujours été mise en évidence.

Tableau I-4 : Etudes sur l'ablation laser en champ proche en mode "ouverture" (ou mode à ouverture).

Référence	Nature de l'échantillon	Phénomène mis en jeu	Laser (fréquence, τ , énergie ou éclairage, λ)	Revêtement de la fibre (diamètre)	Distance fibre-échantillon	Couplage (Type d'analyse)	Dimensions des cratères D x P/ Nombre de tirs
Kossakovski et al. [122]	Polymère (Acétylcholine et acide dihydroxybenzoïque)	Désorption en champ proche	Azote (20 Hz, 3 ns, 250 mJ/tir, 337 nm)	sans revêtement (200 nm)	10 nm	TOF-MS (moléculaire)	Résolution 1 μm / 100 tirs laser
Stöckle et al. [8]	Polymère (Anthracène et bis (phényle-N, N-diethyltriazène))	Ablation laser en champ proche	Nd:YAG (N.I, 35 ps, 2 nJ, 355 nm)	Aluminium (200 nm)	5 à 15 nm	MS-Quadripolaire (moléculaire)	200 nm x 20 nm / 1 tir laser
Zenobi al. [123]	Echantillons organiques (DHB, anthracène, Pyrène)	Ablation laser en champ proche	Nd:YLF (2kHz, < 15 ns, 70 μJ /tir, 349 nm)	Revêtement de chrome et d'aluminium	5 à 15 nm	trappe d'ions/temps de vol (moléculaire)	Résolution 5 μm / 10 à 100 tirs laser

D : diamètre du cratère ; P : profondeur du cratère

Référence	Nature de l'échantillon	Phénomène mis en jeu	Laser (fréquence, τ , énergie ou éclaircissement, λ)	Revêtement de la fibre (diamètre)	Distance fibre-échantillon	Couplage (Type d'analyse)	Dimensions des cratères D x P/ Nombre de tirs
Russo et al [125, 126].	Echantillons semi-conducteur (Wafer Silicium)	Ablation laser en champ proche	Ti:Sapphire (10 Hz, 100 fs, 4 à 15 nJ, 400 et 800 nm)	Aluminium (100 à 150 nm)	8 à 10 nm	LIBS, Caméra ICCD (élémentaire)	400 nm: sub30 nm 800 nm : nanomodification de surface / 1 tir laser
Hwang et al. [129]	Films métalliques (couche de 200 nm de chrome sur un substrat en quartz)	Ablation en champ proche	Nd:YAG (N.I, 4 à 6 ns, 130 nJ, 532 nm)	Sans revêtement (N.I)	10 nm	Caméra ICCD (élémentaire + évolution du plasma)	800 nm x 200 nm/ (N.I)
Samek et al. [130]	Echantillons métalliques Laiton	Ablation laser en champ proche	Laser femtoseconde (10 Hz, 200 à 540 fs, 15 μ J/tir, 775 nm)	Sans revêtement (200 nm)	quelques nm	Optiques classiques de collection LIBS (élémentaire)	600 nm x 200 nm/ 100 tirs laser

N.I : non indiqué

D : Diamètre du cratère ; P : profondeur du cratère

Référence	Nature de l'échantillon	Phénomène mis en jeu	Laser (fréquence, τ , énergie ou éclairage, λ)	Revêtement de la fibre (diamètre)	Distance fibre-échantillon	Couplage (Type d'analyse)	Dimensions des cratères D x P/ Nombre de tirs
Kossakovski et al. [121]	Echantillon géologique (météorite de Murchison, roche basaltique)	Ablation laser en champ proche	Azote (20 Hz, 3 ns, 250 μ J, 337 nm)	Sans revêtement (N.I)	< 40 nm	LIBS, Spectromètre UV/Visible + Caméra CCD (élémentaire)	2 μ m x 200 nm (1 tir laser)
Korte et al. [131]	Echantillons métalliques (Chrome)	Nanostructuration en champ proche	Ti:Sapphire (N.I, fs, N.I, 260 nm)	Revêtement métallique (100 nm)	50 nm	Pas de couplage	500 nm x 100 nm (N.I)
Lieberman et al. [132]	Echantillons métalliques (Couche de 100 nm de chrome sur un substrat en quartz)	Nanostructuration et ablation en champ proche	Ti:Sapphire (1 kHz, 100 fs, centaine de mJ/cm ² , 780 nm)	Micropipette en quartz + revêtement Chrome (500 nm)	50 nm	Pas de couplage	200 à 600 nm x dizaines de nm (N.I)

N.I : non indiqué

D : Diamètre du cratère ; P : profondeur du cratère

IV.3. Principe de l'ablation laser en champ proche en mode "apertureless"

Une deuxième façon de coupler l'ablation laser avec une microscopie en champ proche est la configuration dite "apertureless SNOM" ou SNOM sans ouverture. Le principe consiste à coupler le faisceau laser à une microscopie optique en champ proche ou bien à une microscopie à sonde locale SPM (AFM ou STM). Le faisceau laser éclaire la pointe nanométrique du microscope en champ proche avec une fluence inférieure au seuil d'ablation du matériau d'intérêt. Lorsque le faisceau laser est localisé sur l'extrémité de la pointe nanométrique, cette pointe agit comme une antenne optique produisant une forte amplification du champ électromagnétique du laser sur une zone localisée de taille comparable au rayon de courbure de la pointe [133, 134] (Figure I-9).

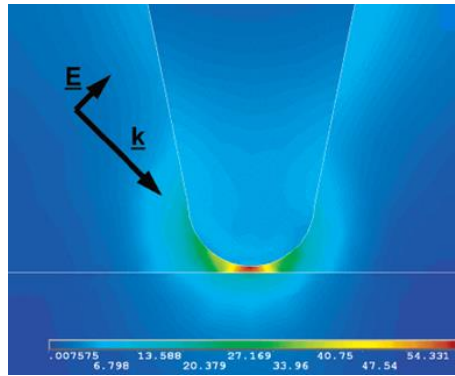


Figure I-9 : Simulation par la méthode d'éléments finis de l'amplification du champ électrique du laser aux alentours d'une pointe en or (rayon de courbure = 20 nm) placée dans l'air à 2 nm au-dessus d'un substrat de mica [134].

La pointe assure le rôle d'une source de lumière intense et localisée qui permet d'éclairer et d'ablater, par effet d'amplification, l'échantillon, ce qui aboutit à la formation de cratères de diamètre de l'ordre de grandeur du rayon de courbure de la pointe [133, 135]. Cette technique d'échantillonnage nanométrique peut ensuite être reliée à la spectrométrie de masse pour l'analyse élémentaire qualitative et quantitative de l'échantillon [109, 136, 137].

IV.3.1 Phénomènes mis en jeu lors d'une ablation laser en champ proche en mode "apertureless "

Plusieurs travaux de recherche ont montré que dans cette configuration, différents phénomènes physiques peuvent intervenir et être à l'origine de l'ablation [138-146]. Parmi ces phénomènes les principaux sont : le mécanisme d'amplification du champ proche aux alentours d'une pointe métallique ("Lightning rod effect" et résonance de plasmons de surface), le mécanisme d'une pointe chaude, le mécanisme de marquage mécanique... Ces

mécanismes ne sont pas parfaitement définis et les phénomènes se déroulant autour de la pointe sont toujours un sujet de débat dans la communauté scientifique. Une brève explication des phénomènes physiques qui peuvent intervenir aux alentours de la pointe est précisée ci-dessous.

A) Amplification du champ proche

Comme déjà précisé, lorsqu'une pointe métallique de dimension inférieure à la longueur d'onde du faisceau laser qui l'éclaire est maintenue à quelque nanomètre de la surface, cette pointe agit comme une antenne optique. D'une part, cette antenne reçoit le champ électrique incident et d'autre part, elle émet un champ amplifié bien localisé sur la surface de l'échantillon [100, 138]. On parle de TENOM : Tip-Enhanced Near-Field optical microscopy (ou bien amplification du champ proche par effet de pointe) [139, 140]. Cette amplification du champ électromagnétique combine deux sous-effets [100, 141] décrits ci-dessous.

A-1) "Lightning rod effect" ou Effet de Paratonnerre [140-142]

C'est un phénomène physique relié à la géométrie d'un objet métallique effilé. Cet effet est basé sur l'amplification du champ électromagnétique environnant toute extrémité pointue d'un objet conducteur. Dans le cas d'une ablation laser en champ proche, la pointe métallique nanométrique joue le rôle de cet objet effilé. Lorsque cette pointe est illuminée par le faisceau laser, une amplification du champ électromagnétique prend naissance au niveau de son extrémité pointue. Ce phénomène ne montre pas de dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde du rayonnement incident mais dépend de la géométrie de la pointe, de sa conductivité et de la polarisation du faisceau laser. La littérature montre que l'amplification du champ électrique au niveau de la pointe est d'autant plus importante que les pointes sont fines. De même, une pointe métallique (or, argent...) assure une amplification du champ plus efficacement qu'une pointe diélectrique. Finalement, la polarisation du faisceau laser est un paramètre indispensable à l'amplification du champ électrique : pour un maximum d'amplification localisée à l'extrémité d'une pointe, une polarisation parallèle à l'axe de la pointe est nécessaire. Si la polarisation est perpendiculaire à l'axe de la pointe, l'amplification du champ électrique est largement réduite.

Envoyé sur une pointe nanométrique, le faisceau laser est, grâce à cet effet, bien "concentré" et le champ électromagnétique est amplifié au niveau de la pointe. Ce qui aboutit à l'ablation de l'échantillon et à la formation d'un cratère de même ordre de grandeur que le diamètre de la pointe.

A-2) Résonance de plasmons de surface

C'est un phénomène physique qui dépend de la longueur d'onde d'excitation et de la géométrie de la pointe. Les plasmons de surface sont des ondes qui se déplacent à la surface d'un métal. Ces plasmons (non radiatifs) sont excités par la lumière atteignant la surface du métal. Lorsqu'une source de lumière incidente illumine une pointe conductrice nanométrique, des électrons libres oscillent collectivement à la surface de cette pointe. Si ces électrons oscillent à la même fréquence que la lumière incidente, on parle d'une résonance localisée de plasmons de surface (LSPR Localised Surface Plasmon Resonance) qui donne naissance à l'amplification du champ électromagnétique au niveau de la pointe. Ainsi, lorsqu'une pointe est immergée dans un rayonnement laser présentant une longueur d'onde en résonance avec les plasmons de surface (longueur d'onde permettant l'excitation des plasmons de surface), le champ électromagnétique est fortement amplifié au bout de la pointe, et c'est cette amplification qui sera responsable du phénomène de l'ablation en champ proche. Cependant, cette l'amplification par champ proche peut être affectée par de nombreux facteurs : nature de la pointe, diamètre de la pointe, longueur d'onde incidente, polarisation du laser, distance pointe-échantillon... Différentes études théoriques se trouvent dans la littérature afin d'expliquer l'influence de ces paramètres sur l'ablation laser en champ proche [141, 143-145]. On déduit que, comme pour le lightning rod effect, une pointe métallique à géométrie fine éclairée par une source de lumière à polarisation parallèle à son axe permet une amplification accentuée du champ électrique à l'extrémité de cette pointe. De même, la pointe doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon car l'amplitude du champ électrique amplifié par la pointe décroît exponentiellement en s'éloignant de la surface. Finalement, la longueur d'onde de la source d'éclairage est un facteur primordial pour l'amplification du champ électromagnétique par résonance de plasmons de surface, les plasmons de surface de chaque matériau possèdent une propre longueur d'onde d'excitation. Afin d'amplifier le champ aux alentours de la pointe il faut que le laser éclairant la pointe opère avec une longueur d'onde en résonance avec les plasmons de surface de la pointe.

B) Effet de pointe chaude : hot-tip effect

Un autre mécanisme peut être à l'origine de l'ablation d'un échantillon dans une configuration LA-SNOM sans ouverture: il s'agit de l'effet de pointe chaude. Lorsqu'une pointe est illuminée par un faisceau laser, elle peut être chauffée et sa température augmente pendant la durée d'impulsion. On parle ainsi de l'effet d'une pointe chaude. Par balayage au-dessus de la surface d'un échantillon à faible température de fusion, cette pointe peut modifier la surface

de l'échantillon. La matière est retirée par désorption/ablation grâce à un effet thermique. Cette technique assure une haute qualité de modification de surface à l'échelle nanométrique. L'effet de pointe chauffée par laser a été montré pour la nanolithographie d'échantillons organiques (polymères) [135, 146].

C) Effet mécanique

Lorsqu'une pointe, placée à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon, est chauffée par un faisceau laser, sa température peut augmenter considérablement et peut également agir sur sa longueur. Une expansion thermique de la pointe peut se produire et la pointe se trouve alors en contact mécanique direct avec la surface [147-149]. Au point de contact, des trous de diamètre de même ordre de grandeur que celui de la pointe sont générés, bien que ce ne soit pas un phénomène d'ablation laser. L'expansion thermique de la pointe dépend de l'énergie du laser, de la fréquence du laser et de la nature de la pointe [150]. Cependant, Milner et al. [135] montrent que par effet mécanique direct sur un échantillon organique (polymère), la matière retirée par la pointe est redéposée des deux côtés du cratère et que la quantité de matière du cratère est égale à celle des rebords de matière déposée. Les auteurs confirment que, dans un tel cas, la matière n'est pas éjectée de la surface contrairement à l'ablation laser en champ proche.

Pour conclure, dans une configuration d'ablation laser en champ proche à effet de pointe, différents phénomènes physiques peuvent intervenir et être à l'origine du phénomène d'ablation nanométrique. Ces différents phénomènes ont été largement étudiés dans la littérature par des codes de modélisation et de simulation afin de comprendre le ou les mécanisme(s) réel(s) mis en jeu. Malgré les efforts et le progrès apportés dans ce domaine, la problématique d'identification et quantification de ces phénomènes à l'origine de l'ablation reste sujet à débat.

IV.3.2 Applications de l'ablation laser en champ proche en mode "apertureless "

En parallèle avec les études théoriques, différentes équipes ont appliqué cette approche d'ablation laser en champ proche pour l'analyse moléculaire et élémentaire à haute résolution de différents types d'échantillons : échantillons organiques [136], métalliques [137, 151] et biologiques [7]. D'autres auteurs ont utilisé cette approche pour mettre en évidence le développement d'une source d'échantillonnage à l'échelle sub-micrométrique [133] et d'une

technique de nanolithographie par effet de champ proche sur des échantillon organiques [135] ou métalliques [148, 149, 152].

Analyse d'échantillons organiques

Afin d'analyser les molécules de deux composés organiques (anthracène, rhodamine 6G) Ghorai et al. [136] ont développé le système combinant un laser Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm et $\tau = 4$ ns) éclairant une pointe en silicium à revêtement d'or (diamètre = 60 nm) d'un microscope à force atomique. Après ablation laser, la matière ablatée était ionisée par la technique de désorption-ionisation assistée par laser (LDI Laser Desorption-Ionization). Les ions moléculaires et les fragments correspondant à chaque composé ont été ensuite analysés par un spectromètre de masse à temps de vol. Après 30 impulsions laser sur la pointe maintenue à 15 nm d'un échantillon d'anthracène déposé sur une lamelle en verre, et pour une fluence de 850 J/m^2 , des cratères d'environ 900 nm de diamètre et de 200 nm de profondeur ont été obtenus, ce qui correspond à une masse ablatée de 40 fg environ (en supposant une forme conique du cratère). Dans les mêmes conditions, des cratères de 600 nm de diamètre et de 150 nm de profondeur ont été obtenus sur de la rhodamine 6G soit environ 30 fg de masse ablatée. Les diamètres des cratères étaient environ 10 fois plus larges que le diamètre de la pointe. De plus, des rebords de matière entourant les cratères ont été observés, rebords de 40 nm de hauteur pour l'anthracène et de 20 nm pour la rhodamine 6G. Les auteurs expliquent que cette ablation peut être due à un effet de chauffage local et de transfert de chaleur de la pointe à l'échantillon, et que la différence des résultats entre les deux échantillons peut être expliquée par la différence de leurs points de fusion. En effet, moins de matière ablatée et moins de rebords ont été obtenus pour l'échantillon de plus haut point de fusion (point de fusion de la Rhodamine = 290°C , point de fusion de l'anthracène = 218°C). Des spectres de masses des fragments moléculaires des échantillons ont été obtenus avec succès avec le spectromètre de masse. Les auteurs ont également travaillé sur d'autres échantillons comme l'insuline et l'angiotensine II. Cependant, s'il a été possible d'ablater par cette technique ces larges molécules, celles-ci n'ont pas été détectées en raison de problèmes de fragmentation et de sensibilité du spectromètre de masse.

Analyse des matériaux

Becker et al. [102, 137, 151] sont les seuls à avoir développé la technique d'ablation laser en champ proche couplée à l'ICPMS pour l'analyse élémentaire d'échantillons solides. Afin de réaliser cette analyse, les auteurs ont éclairé, par un faisceau laser nanoseconde, la pointe

conductrice en argent d'un microscope à effet tunnel STM. La distance pointe échantillon a été réglée par la mesure du courant tunnel entre l'échantillon et la pointe. L'ablation s'est déroulée dans une cellule d'ablation en quartz de 40 cm³ de volume et connectée par des tubes d'aspiration à la torche à plasma d'un ICP-MS à secteurs magnétique et électrostatique.

Sur un substrat en silicium recouvert d'une couche de 20 nm d'or, des essais d'ablation ont été réalisés en déplaçant la pointe au-dessus de l'échantillon [151]. Pour trois états de mesure, pointe très loin de la surface (à quelques mm), pointe s'approchant de la surface (de 200 à 1 nm) et pointe à quelques nanomètres de la surface, des spectres de masse de l'or et de silicium ont été enregistrés par l'ICPMS. Selon les auteurs, lorsque la pointe était à 200 nm de la surface de l'échantillon, après trois impulsions laser, un cratère de 500 nm de diamètre et de 20 nm de profondeur a été obtenu produisant ainsi 100 fg de matière ablatée (en supposant une forme cylindrique du cratère). Ce résultat a été discuté après publication de l'étude, car la distance séparant la pointe et l'échantillon ne peut pas théoriquement donner naissance à un effet de champ proche [153] et par ailleurs, les signaux ICP-MS ne montraient aucun pic d'or ni de silicium lorsque la pointe était à quelques mm de la surface. En s'approchant de la surface, des pics d'or commençaient à apparaître et l'intensité des signaux augmentait en s'approchant de la surface de l'échantillon.

Dans une autre étude [137], l'équipe de Becker a adapté le même montage pour l'analyse élémentaire à l'échelle nanométrique des matériaux de référence (NIST SRM 976; échantillon standard du cuivre et NIST SRM 480; alliage molybdène-tungstène). Des cratères ont été formés pour différentes distances pointe-échantillon. Selon les auteurs, des cratères de diamètre de 200 nm à 2 µm ont été obtenus en variant la distance pointe-échantillon. De même, les auteurs affirment que la meilleure forme de cratère a été obtenue pour une distance pointe-échantillon égale à 100 nm. Les auteurs ont réussi à suivre l'évolution des signaux des éléments de cuivre, de molybdène et de tungstène durant l'ablation laser à l'aide de l'ICP-MS. L'intensité du signal de ⁶³Cu⁺ mesuré par l'ICPMS a montré une évolution d'un facteur six pour une position de la pointe STM dans la zone du champ proche (distance pointe-échantillon de 100 nm) par rapport à une position de quelques mm au-dessus de la surface de l'échantillon.

Autres applications

Cette approche a été également utilisée sans couplage avec un détecteur, c'est-à-dire sans objectif analytique, afin de mettre en évidence la faisabilité du phénomène et la possibilité de

nano-modifier ou nano-structurer la surface de l'échantillon. Voici quelques exemples parmi les plus pertinents de la nombreuse littérature sur le sujet.

Meyer et al. [133] ont développé un système d'échantillonnage à l'échelle nanométrique basé sur la désorption/ablation laser en champ proche. Dans leur montage, un laser nanoseconde Nd:YAG illumine une pointe en silicium d'un AFM et permet d'obtenir des topographies de surface de l'échantillon testé avant et après l'interaction laser-pointe/matière. La pointe d'AFM a été positionnée à 3 nm de la surface d'un échantillon de Rhodamine B déposé sur une lame de verre. Pour un seul tir laser à une énergie de 15 nJ (fluence inférieure au seuil d'ablation de valeur de 25 mJ/cm²), un cratère de 50 nm de diamètre et de 5 nm de profondeur a été obtenu. La même expérience a été réalisée sur un échantillon d'oxyde étain-indium mais avec une pointe à revêtement d'or. Un cratère de dimensions nanométriques (150 nm x 3 nm) a été obtenu. Selon les auteurs, il est possible que les cratères obtenus soient dus à un effet d'amplification du champ électrique et à un effet de chauffage local.

Milner et al. [135] ont utilisé l'approche NF-LA pour des essais de nanolithographie sur un polymère (AZ4620 : polymère résistant à la lumière et intact pour une température inférieure à 200 °C) déposé sur un substrat en silicium par effet de pointe chaude. Le principe consiste à illuminer, avec un laser femtoseconde, une pointe d'AFM maintenue à quelques nm (1 à 4 nm) au-dessus de l'échantillon. Le but est de réaliser des motifs de surface sans contact, de bonne qualité et à l'échelle nanométrique. Les auteurs ont montré avec cette technique une amélioration de la qualité de lithographie par rapport à une gravure mécanique classique avec des cratères bien résolus et des bords réguliers. Les auteurs ont montré que dans le cas d'une gravure mécanique la matière n'est pas ablatée mais elle est plutôt retirée et déposée des deux côtés du cratère sans possibilité de récupérer et d'analyser la matière générée par gravure.

Chimmalgi et al. [149] ont utilisé le couplage d'un laser femtoseconde avec un microscope à force atomique pour le nano-usinage d'échantillons métalliques. Sur un film d'or (25 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat en silicium, un laser femtoseconde Ti:Sapphire ($\lambda = 800$ nm et $\tau = 83$ fs) éclaire l'extrémité fine d'une pointe en silicium d'un AFM (diamètre de la pointe entre 10 et 20 nm). À une distance pointe-échantillon d'environ 3 nm et pour une polarisation parallèle à l'axe de la pointe, les auteurs montrent une amplification de l'intensité du champ électrique au niveau de la pointe d'un facteur 150. Les auteurs comparent cette amplification à celle obtenue avec le même laser mais opérant à une longueur d'onde de 400 nm. Ils ont trouvé que dans le visible, l'amplification est réduite et le facteur

d'amplification est de 40. Ceci peut être lié à l'effet d'antenne, assuré par la pointe, réduit aux longueurs d'onde du visible et accentué aux longueurs d'ondes plus grandes. Cependant, selon les auteurs, d'autres effets peuvent jouer sur le phénomène d'amplification comme les oscillations des plasmons de surface et leurs estimations sont théoriques et pas forcément égales aux valeurs réelles à cause des différents paramètres qu'il faut prendre en considération : distance pointe-échantillon, géométrie et nature de la pointe, nature de l'échantillon... Dans ce travail, en cumulant des tirs laser, les auteurs ont montré une dépendance linéaire des dimensions des cratères (diamètre x profondeur) avec la fluence du laser. Le diamètre des cratères augmente de 10 à 50 nm et la profondeur augmente de 2 à 9 nm environ lorsque la fluence augmente de 10 à 90 mJ/cm². Des motifs nets et précis sur leur échantillon par nano-usinage en champ proche avec une résolution latérale inférieure à 10 nm ont été obtenus.

Kirsanov et al. [148] ont utilisé la même approche pour la nanostructuration d'échantillons métalliques avec une pointe d'AFM en silicium ayant un revêtement de carbure de tungstène (diamètre = 60 nm). Dans ce travail, la pointe AFM a opéré en mode contact. Pour une seule impulsion délivrée par un laser femtoseconde ($\lambda = 800$ nm) de polarisation parallèle à l'axe de la pointe, des cratères de diamètre compris entre 30 à 50 nm et de profondeur entre 3 à 10 nm ont été obtenus pour une fluence de 95 mJ/cm². Les auteurs ont trouvé qu'une polarisation parallèle à l'axe de la pointe est nécessaire pour obtenir une amplification du champ électrique aux alentours de la pointe. De même, il a été montré qu'en éloignant la pointe de la surface, l'intensité du champ amplifié diminue exponentiellement.

Mai et al. [152] ont développé cette approche afin de mettre en évidence une nanomodification des propriétés de surface (une nano-oxydation) sur un échantillon de silicium passivé à l'oxygène. L'effet du champ proche a été obtenu en illuminant une pointe en tungstène (diamètre entre 20 et 100 nm) d'un microscope à effet tunnel STM.

Les différents travaux que nous venons de présenter sont résumés dans le tableau I-5. De ce qui précède, nous constatons que le phénomène d'ablation laser en champ proche en mode sans ouverture a été réalisé par couplage du laser avec une microscopie SPM (AFM ou STM). Ces travaux ont mis en évidence la faisabilité de cette technique ainsi que l'intérêt qu'elle apporte simultanément en analyse chimique et en caractérisation de surface à l'échelle sub-micrométrique.

Dans ces travaux, l'influence de certains paramètres expérimentaux sur l'ablation laser en champ proche a été étudiée : il a été montré que le diamètre des cratères dépend principalement du diamètre de la pointe et est de même ordre de grandeur que ce diamètre. La profondeur du cratère a été trouvée dépendante de la distance pointe-échantillon : une pointe plus proche à la surface de l'échantillon donne des cratères plus profonds. L'augmentation de l'énergie incidente aboutit à la formation des cratères plus larges et plus profonds. Une polarisation parallèle au plan d'incidence du laser assure une meilleure efficacité d'ablation. Quant à la longueur d'onde, son influence dépend de la nature de l'échantillon (coefficient d'absorption et excitation des plasmons de surface). Par exemple, pour une pointe en silicium placée à quelques nm de la surface d'un échantillon d'or, une meilleure efficacité d'ablation a été obtenue à 800 nm qu'à 400 nm en raison d'un facteur d'amplification du champ électrique du laser plus important à 800 nm.

Cependant, cette exploitation a été, très souvent, à caractère théorique et obtenue par calcul à l'aide des codes numériques. Les résultats expérimentaux que nous venons de résumer dans le paragraphe précédent sont tirés de plusieurs travaux avec des montages et des conditions opératoires très différents. Une étude multiparamétrique complète des différents paramètres expérimentaux sur le même montage expérimental semble ainsi nécessaire : paramètres du laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, fluence...), paramètres de l'échantillon-cible (nature, propriétés physico-chimiques), paramètres de la pointe (nature, dimension, distance pointe-échantillon...) afin de trouver les conditions les plus robustes assurant la meilleure efficacité d'ablation à des fins analytiques. Par ailleurs, après l'ablation, seule l'équipe de Becker a effectué des analyses élémentaires de la matière ablatée en ICPMS. Cependant, aucune étude n'a abordée la caractérisation des particules générées (taille, forme, masse) ni l'influence de la taille de ces particules sur la qualité de l'analyse élémentaire qualitative et quantitative réalisée à l'aide de l'ICPMS.

Tableau I-5 : Etudes sur l'ablation laser en champ proche en mode "apertureless" (ou mode à pointe diffusante).

Référence	Nature de l'échantillon	Phénomène mis en jeu	Laser (fréquence, τ , énergie ou éclairage, λ)	Revêtement de la pointe (diamètre)	Distance pointe- échantillon	Couplage (type d'analyse)	Dimensions des cratères D x P/ Nombre de tirs
Ghorai et al. [136]	Organique (Anthracène, rhodamine 6G, angiotensine II insuline)	Ablation laser en champ proche	Nd:YAG (10 Hz, 4 ns, 850 J/m ² , 532 nm)	Silicium + Revêtement Au (30 nm)	15 nm	LDI-TOF-MS MALDI-TOF- MS (moléculaire)	600 nm à 1 μ m x 150 à 800 nm / 30 tirs laser
Becker et al. [137]	Echantillon métallique (NIST SRM 976, et NIST SRM 480)	Ablation laser en champ proche	Nd:YAG (10 Hz, 4 ns, 5 mJ/cm ² , 532 nm)	Argent (250 nm)	1 à 100 nm	ICP-MS double secteur (élémentaire: ⁶³ Cu ⁺ , ⁹⁸ Mo ⁺ , ¹⁰⁷ Ag ⁺ , ¹⁸⁶ W ⁺)	Diamètre entre 200 nm à 2 μ m ; profondeur non indiquée/ 10 tirs laser
Becker et al. [151]	Echantillon métallique (couche de 20 nm d'or déposée sur un substrat en silicium)	Ablation laser en champ proche	Nd:YAG (10 Hz, 4 ns, 5 mJ/cm ² , 532 nm)	Argent (250 nm)	1 à 200 nm	ICP-MS double secteur (élémentaire: ²⁸ Si ⁺ , ¹⁰⁷ Ag ⁺ , ¹⁹⁷ Au ⁺)	500 à 600 nm x 20 nm/ 10 tirs laser

D : Diamètre du cratère ; P : profondeur du cratère

Référence	Nature de l'échantillon	Phénomène mis en jeu	Laser (fréquence, τ , énergie ou éclairage, λ)	Revêtement de la pointe (diamètre)	Distance pointe- échantillon	Couplage (Type d'analyse)	Dimensions des cratères D x P/ Nombre de tirs
Kirsanov et al. [148]	Echantillon métallique (Couche de 20 à 30 nm de In, Cu, Au, FeCr sur un substrat en silicium)	Nano-fabrication et nano-usinage en champ proche	Ti:Sapphire (80 MHz, 83 fs, $\leq 50 \mu\text{J}$, 800 nm)	Silicium + Revêtement W_2C (10 à 20 nm)	< 10 nm	Pas de couplage (pas d'analyse chimique)	30 à 50 nm x 3 à 10 nm / 1 tir laser
Chimmalgi et al. [149]	Echantillon métallique (couche de 25 nm d'or sur un substrat en silicium)	Nano-usinage en champ proche	Ti:Sapphire (1 kHz, 100 fs, 0,125-3,5 μJ , 800 nm)	Silicium (10 à 20 nm)	3 à 5 nm	Pas de couplage (pas d'analyse chimique)	10 à 50 nm x 2 à 9 nm/ série de lignes ablatées (fréquence 1 kHz)

D : Diamètre du cratère ; P : profondeur du cratère

Référence	Nature de l'échantillon	Phénomène mis en jeu	Laser (fréquence, τ , énergie ou éclairage, λ)	Revêtement de la pointe (diamètre)	Distance pointe-échantillon	Couplage (Type d'analyse)	Dimensions des cratères D x P/ Nombre de tirs
Meyer et al. [133]	Echantillon organique (Rhodamine B déposée sur une lame de verre)	Désorption laser en champ proche	Nd:YAG (10 Hz, 4 ns, 15 nJ, 532 nm)	Silicium (diamètre nanométrique)	3 nm	Pas de couplage (pas d'analyse chimique)	50 nm x 5 nm/ 1 tir laser
Milner et al. [135]	Echantillon organique (Polymère AZ4620 déposé sur un substrat en silicium)	Nanolithographie en champ proche (effet de pointe chaude)	Laser femtoseconde (80 MHz, 20 fs, 3×10^5 W/cm ² , 800 nm)	Pointe AFM (10 à 20 nm)	1 à 4 nm	Pas de couplage (pas d'analyse chimique)	20 nm x 2 à 4 nm/ série de lignes ablatées fréquence (80 MHz)
Mai el al. [152]	Echantillon semi-conducteur (Silicium passivé à l'oxygène)	Nanomodification (nano-oxydation) de surface en champ proche	Nd:YAG (10 Hz, 7ns, 3 MW/cm ² , 532 nm)	Tungstène (20 à 100 nm)	Réglée par le courant tunnel (Valeur non indiquée)	Pas de couplage (pas d'analyse chimique)	30 nm x 3 nm/série de lignes ablatées (fréquence 10 Hz)

D : Diamètre du cratère ; P : profondeur du cratère

IV.3.3 Comparaison des deux modes d'ablation laser en champ proche

En conclusion des paragraphes précédents (IV.2 et IV.3), les deux configurations d'ablation laser en champ proche ont été appliquées sur divers types d'échantillons (organiques, métalliques, biologiques...). Des analyses moléculaires et élémentaires ont été pu être réalisées. Malgré le grand intérêt apporté par ces deux techniques pour l'échantillonnage très localisé, des limitations existent en application expérimentale concrète et peuvent favoriser le choix d'une configuration par rapport à l'autre :

- comme nous l'avons déjà présenté, en ablation laser en champ proche, le diamètre des cratères dépend directement du diamètre de la fibre ou de la pointe, de même que la résolution latérale atteinte. Les fibres optiques sont fabriquées à partir des protocoles d'étirage à chaud, d'attaque chimique et/ou d'une phase de métallisation. Pour les mêmes conditions expérimentales, la non-reproductibilité de la taille et de la géométrie des fibres obtenues [11] constitue un inconvénient majeur pour l'interprétation et la comparaison des dimensions des cratères en fonction des paramètres expérimentaux. De plus ces fibres sont généralement préparées par les expérimentateurs contrairement aux pointes AFM et STM disponibles commercialement (différentes types et diamètres sont disponibles).

- d'autre part, lorsque le laser est guidé à travers une fibre optique, la perte significative de l'énergie du laser au niveau de la partie effilée peut rendre l'éclairement en surface de l'échantillon difficile à atteindre pour les essais d'ablation. En considérant un diamètre de fibre de 450 nm, Nudnova et al. [124] ont montré des rendements de l'énergie déposée sur la surface de l'échantillon par rapport à l'énergie initialement délivrée par le laser de l'ordre de 1%. Cette perte peut être compensée par l'utilisation de fibres de diamètre plus important (rendement plus important) mais cela dégrade la résolution spatiale, ou bien par l'utilisation de lasers à très haute densité d'énergie comme le laser femtosecondes. Pour de fortes densités d'énergie, des effets thermiques apparaissent par absorption du rayonnement laser par le revêtement métallique dont sont recouvertes les fibres (généralement en aluminium) [4, 154] Ceci aboutit à l'élévation de la température de la fibre et à la dégradation de cette couche métallique.

- une autre limitation inhérente à l'utilisation des fibres concerne le domaine spectral d'utilisation. Les fibres absorbent les rayonnements ultraviolets ce qui peut engendrer des effets thermiques indésirables affectant les performances de l'ablation pour des lasers ayant une longueur d'onde dans l'ultraviolet.

Pour ces raisons, nous avons choisi de développer et d'appliquer, dans cette thèse, l'ablation laser en champ proche en mode apertureless par couplage du faisceau laser d'ablation avec la pointe d'un AFM.

Cette partie de l'étude bibliographique a permis de dresser l'état de l'art du sujet d'ablation laser en champ proche. Les travaux déjà réalisés permettent d'ouvrir de nouvelles pistes afin de compléter ce travail et d'en ouvrir d'autres pour exploiter au mieux ce phénomène que ce soit au niveau expérimental ou théorique.

IV.3.4 Champ proche associé avec d'autres techniques d'analyse

En parallèle avec l'ablation laser en champ proche, l'effet de pointe a été mis à profit pour d'autres techniques d'analyse chimique comme pour la spectroscopie Raman (TERS) et la microscopie de fluorescence (TEFM). Bien conscients que le principe de l'ablation laser en champ proche est totalement différent du TERS et du TEFM, nous présentons une description générale de ces techniques qui, par effet de pointe, permettent l'analyse chimique à l'échelle nanométrique.

TERS : *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*: La spectroscopie Raman consiste à détecter la fréquence de la lumière diffusée inélastiquement suite à l'excitation des états de vibrations de la molécule d'un échantillon. Cet échantillon est illuminé par une source de lumière monochromatique, un laser. Cependant, les faibles signaux détectés par Raman, compliquent son application et limite son pouvoir de résolution. La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe, connue sous l'acronyme TERS, permet d'améliorer la résolution et d'amplifier l'intensité des signaux de la lumière diffusée par rapport à la spectroscopie Raman classique. La spectroscopie TERS permet la caractérisation structurale et chimique d'un échantillon avec une résolution nanométrique. En configuration TERS, une pointe métallique placée à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon est éclairée par le laser. Cette pointe assure d'une part, l'excitation du champ électrique local incident et d'autre part l'exaltation du champ électrique de la lumière diffusée réémise par l'échantillon [155]. Cela permet d'augmenter le rapport signal sur bruit et de rendre la spectroscopie Raman suffisamment sensible pour détecter une molécule unique. De même, la topographie de surface des échantillons est également exploitable en TERS avec une résolution latérale à l'échelle nanométrique (dépendante de la taille de la pointe) [101, 156].

TEFM : *Tip-Enhanced Fluorescence Microscopy*: Parmi les techniques optiques particulièrement utilisées en biologie, la microscopie de fluorescence est considérée comme

un outil polyvalent et essentiel de la recherche [157]. Comme pour toute microscopie optique, la résolution de cette technique est limitée par la diffraction de la lumière. Afin d'améliorer la détection et d'atteindre des résolutions sub-longueur d'onde, l'apport de microscopes en champ proche à microscopie de fluorescence a été montré. En approchant une pointe de quelques dizaines de nm à la surface d'un échantillon éclairé par une source de lumière, une zone sub-longueur d'onde est ciblée et excitée. Le rapport signal/bruit du rayonnement de fluorescence émis est ainsi amplifié et une résolution de dizaines de nm est atteinte [158].

IV.3.5 Comparaison de l'ablation laser en champ proche avec quelques techniques d'analyse de résolution sub-micrométrique

Dans cette partie, afin de positionner l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICPMS, ses performances analytiques sont comparées à celles des principales techniques d'analyse d'échantillons solides de résolution sub-micrométrique (Tableau I-6).

L'ablation laser en champ proche couplée à l'ICPMS présente l'avantage d'être applicable à tout type d'échantillon, quelles que soit sa forme, ses dimensions et sa nature. Son intérêt majeur est l'échantillonnage de la matière à l'échelle de dizaines de nm. Cet échantillonnage est opéré à température et à pression atmosphérique contrairement au nano-SIMS et au nano-Augur dont l'analyse nécessite un vide poussé. L'analyse élémentaire et/ou isotopique est assurée potentiellement à l'échelle du sub-ng/g. Cependant, ce montage n'existe pas commercialement, il doit être développé par couplage de différents appareils au laboratoire et il nécessite d'être étudié et optimisé afin d'assurer les meilleures conditions d'analyse.

Il est important de noter que les différentes techniques à résolution nanométrique assurent une complémentarité d'informations pour un échantillon donné. La préférence d'une technique par rapport à une autre est fonction du besoin analytique.

Tableau I-6 : Comparaison des techniques d'analyses d'échantillons solides à l'échelle sub-micrométrique [95, 99, 101].

Technique d'analyse	Source	Détection	Vide	Résolution Latérale	Information/ limite de détection	Limitation d'application
NF-LA-ICPMS	Photons (laser)	Matière ablatée (ions, atomes, molécules neutres)	Non	dizaines de nm	élémentaire et isotopique/ sub ng/g	Instrument non disponible commercialement
Nano-SIMS	Ions primaires	Ions secondaires	Oui	50 à 100 nm	Elémentaire, isotopique et moléculaire/ $\mu\text{g/g}$	ultravide, analyse d'échantillons biologiques impossible
Nano-Auger	Electrons primaires	Electrons Auger	Oui	30 - 100 nm	élémentaire/ $\mu\text{g/g}$	ultravide, et dimensions données de l'échantillon
TERS	Photons (laser)	Lumière diffusée	Non	100 nm	moléculaire	chauffage de la pointe par le laser (endommagement des échantillons biologiques)
TEFM	Photons	Fluorescence	Non	centaines de nm	moléculaire	limitée aux échantillons fluorescents

Cependant, il est intéressant de noter qu'actuellement l'observation « d'objets » biologiques (neurones, protéine et virus) est également un domaine en développement grâce à un dispositif fonctionnant au-delà de la limite de diffraction, le nanoscope. Appareils en pleine évolution, les STORM (acronyme pour STochastic Optical Reconstruction Microscopy ou microscopie optique par reconstruction stochastique), STED (Stimulated Emission Depletion ou déplétion par émission stimulée) et SIM (Structured Illumination Microscopy ou microscopie par illumination structurée), permettent l'imagerie tridimensionnelle des échantillons biologiques avec une résolution inférieure à 10 nm.

La STORM est basée sur l'imagerie des molécules fluorescentes : chaque molécule illuminée par fluorescence forme une tache de diffraction. Avec ce nanoscope, un ordinateur calcule le centre de la tâche qui sera réduite en un point. L'image est constituée alors, point par point, avec une échelle à résolution de 10 nm.

Dans une configuration du nanoscope STED, une molécule rendue fluorescente est illuminée par un faisceau laser sous forme de tore. Par effet de déplétion, le faisceau laser éteint la fluorescence partout sauf au point central de la nanostructure. Par balayage de l'échantillon ligne par ligne, une image de très haute résolution (de l'ordre de 6 nm) est obtenue.

Une imagerie tridimensionnelle à l'échelle nanométrique peut être obtenue avec le nanoscope SIM. L'échantillon à analyser est soumis à une illumination structurée (faisceau en forme de codes-barres) afin de créer des motifs d'interférence "moiré". L'image en trois dimensions est obtenue par résolution d'équations mathématiques dépendantes des propriétés de la source d'illumination et du motif obtenu.

Conclusion

Le travail de recherche de cette thèse est basé sur le développement de l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICP-MS. Cette technique combine différents aspects et regroupe trois domaines : la microscopie optique en champ proche, l'ablation laser, l'ICPMS et le couplage de ces trois techniques.

Une première partie de ce chapitre a concerné une définition des principales notions nécessaires pour la compréhension du sujet : un aperçu historique de la microscopie optique, de son pouvoir de résolution limité par la diffraction de la lumière ont été évoqués. Afin de s'affranchir de la limite de diffraction, l'idée d'imagerie en champ proche a été énoncée pour la première fois en 1928 par E.H. Synge. Le principe, le développement et les différentes configurations de la microscopie optique en champ proche sont présentées dans les annexes 1 et 2.

La deuxième partie a présenté les différentes techniques mises en œuvre et leur couplage que nous avons divisé en trois sous-parties :

- la première a concerné un rappel général des propriétés du faisceau laser, des mécanismes d'interaction laser-matière en régime nanoseconde et femtoseconde, des mécanismes de formation des particules, ainsi que le couplage avec l'ICPMS pour l'analyse élémentaire d'échantillons solides. La comparaison des performances analytiques pour les deux régimes d'ablation a également été présentée.

- la deuxième sous-partie a été consacrée à la présentation détaillée des microscopes à balayage de pointes qui sont les microscopes en champ proche (STM et AFM). Les composants, le principe ainsi que le mode de fonctionnement ont été largement abordés. Ces microscopes présentent l'intérêt de s'affranchir de la limite de diffraction et de caractériser la surface des échantillons à l'échelle atomique.

- la troisième sous-partie est le cœur de l'étude bibliographique. L'intérêt du couplage de l'ablation laser-ICPMS avec les microscopes en champs proche a été discuté : avantages, configurations, principe de fonctionnement et applications. Une étude détaillée de l'état de l'art avec les deux approches dites en mode aperture et en mode apertureless a été développée. De même, les performances de cette technique d'analyse (NF-LA-ICPMS) ont été comparées à celles des techniques actuellement présentes ayant une résolution sub-micrométrique.

Finalement le choix de l'ablation en mode apertureless pour le travail de thèse a été discuté. D'après l'étude bibliographique, nous concluons qu'il existe un besoin de recherche et de développement pour étudier l'influence des différents paramètres de l'ablation en champ proche (paramètres du laser, de la pointe, de l'échantillon...) sur l'efficacité d'ablation, les dimensions des cratères, et le plus important, la quantité de matière à analyser par ICPMS. Par ailleurs, une étude détaillée de la granulométrie (taille, masse, forme) des particules issues de l'ablation en fonction de ces paramètres expérimentaux est également nécessaire, les caractéristiques de ces particules étant d'une grande importance sur les performances analytiques en ICPMS.

Afin d'atteindre l'objectif final qui est le développement d'une technique permettant l'analyse élémentaire isotopique, qualitative et quantitative d'échantillons solides à l'échelle sub-micrométrique, plusieurs phases sont à aborder. Tout d'abord, il faut concevoir le couplage laser/AFM permettant la mise en évidence de l'ablation laser en champ proche. Ensuite, la réalisation de l'étude multiparamétrique pour compléter ou confirmer les données de la littérature et définir les conditions expérimentales assurant la meilleure efficacité d'ablation. La caractérisation de la matière issue de cette ablation et le développement d'une interface de transport des particules seront des tâches indispensables pour l'analyse directe, en ligne avec l'ICPMS. Ces étapes de travail sont discutées dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

- [1] LEMOINE P.-A., DE WILDE Y.. La nano-imagerie par microscopie optique en champ proche. *Techniques de l'Ingénieur*, 2007, NM 7-100, p. 1-18.
- [2] BRUCH J.-F., SIZARET D., BRAULT A., TABAREAU-DELALANDE F., MAITRE F. Étude historique du microscope optique : Des premières lentilles du XVIIe siècle aux techniques de super-résolution et de lecture automatisée. *Revue Francophone des Laboratoires*, 2015, n° 468, p. 67-79.
- [3] CLEVELAND D., MICHEL R.G. A review of near-field laser ablation for high-resolution nanoscale surface analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2008, 43, p. 93-110.
- [4] NOVOTNY L., STRANICK S.J. Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2006, 57, p. 303-313.
- [5] BRISSINGER D. Etude et manipulation de modes résonants en champ proche optique. Optique/photonique. Thèse Université de Bourgogne, 2010, 201 pages.
- [6] SETZ Patrick D. Laser Ablation Mass Spectrometric Imaging beyond the Diffraction Limit. Thèse Swiss Federal Institute of Technology ETH Zurich, 2006, 370 pages.
- [7] BECKER J.S., GORBUNOFF A., ZORIY M.V., IZMER A., KAYSER M. Evidence of near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (NF-LA-ICP-MS) at nanometer scale for elemental and isotopic analysis on gels and biological samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, p. 19-25.
- [8] STÖCKLE R., SETZ P., DECKERT V., LIPPERT T., WOKAUN A., ZENOBI R. Pressure Laser Ablation-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2001, 73, p. 1399-1402.
- [9] GIRARD J. Microscopies de fluorescence et de diffraction super-résolues par éclairage multiple. Thèse Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2012, 186 pages.
- [10] CANTO Fabrice. Microscopie optique en champ proche (SNOM) : Bilan bibliographique, techniques utilisées et applications éventuelles pour la DEN et le CEA.
- [11] COURJON D., BAINIER C. Livre Le champ proche optique. Théorie et applications. Springer-Verlag France et France Télécom R&D, 2001, p. 1-344, ISBN 2-287-59720-4.
- [12] VIGOUREUX J.-M. De l'onde évanescente de Fresnel au champ proche optique. *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, 2003, Volume 28, no 3-4, p. 525-548.
- [13] SYNGE Hutchinson Edward. XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1928, 6, p. 356-362.
- [14] MARTIN M. Caractérisation par Microscopie en Champ Proche Optique de Composants de l'Optique Intégrée. Matière Condensée, Surfaces et Interface. Thèse Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003, 153 pages.
- [15] ASH E.A., NICHOLLS G. Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *Nature*, 1972, 237, p. 510-512.
- [16] POHL DW., DENK W., and LANZ M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*, 1984, 44, p. 651-653.

- [17] LEWIS A., ISAACSON M., HAROOTUNIAN A., MURAY A. Development of a 500 Å spatial resolution light microscope. *Ultramicroscopy*, 1984, 13, p. 227-231.
- [18] BETZIG E., ISAACSON M., LEWIS A. Collection mode near-field scanning optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 1987, 51, p. 2088-2090.
- [19] BINNIG G., ROHRER H., Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Physica Acta*, 1982, 55, p. 726-735.
- [20] RUSSO R.E., XIANGLEI M., LIU H., GONZALEZ J., MAO S. S. Laser ablation in analytical chemistry-a review. *Talanta*, 2002, 57, p. 425-451.
- [21] BRYGO F., Etude de l'interaction laser - matière appliquée à la décontamination de peintures. Thèse Université de Bourgogne, 2005, 218 pages.
- [22] TORRENT F., Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrides de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD. Thèse Université de Bourgogne, 2013, 160 pages.
- [23] HATTENDORF B., LATKOCZY C., GÜNTHER D. Laser Ablation-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 2003, 75, p. 341 A -347 A.
- [24] SUBRAN C., SAGAUT J., LAPOINTE S. Lasers : principes, applications et mesures énergétiques. *Techniques de l'ingénieur*, 2009, R 6 280-2 – R 6 280-14.
- [25] PRENEL J-P. Physique du laser - Historique et principes de base. *Techniques de l'ingénieur*, 1999, AF 3 270-2 – AF 3 270-13.
- [26] ORAZIO S. Livre Principles of Lasers-Fifth Edition. Springer, 2010, ISBN 978-1-4419-1301-2.
- [27] MILLER J.C., A brief history of laser ablation. *AIP Conference Proceedings*, 1993, 288, p. 619-622.
- [28] GÜNTHER D., HATTENDORF B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24, p. 255-265.
- [29] FERNÁNDEZ B., CLAVERIE F., PECHEYRAN C., DONARD O. F.X. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26, p. 951-966.
- [30] BARREDA F-A. Étude expérimentale et modélisation des potentialités de la technique LIBS (ablation laser couplée à la spectroscopie) pour l'analyse directe des solides. Thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, 2010, 254 pages.
- [31] CIRISAN M. Dynamique d'expansion de la plume-plasma formée lors d'un impact laser Nd:YAG nanoseconde sur une surface métallique en milieu atmosphérique : caractérisation expérimentale et simulation numérique. Thèse Université de Bourgogne, 2010, 210 pages.
- [32] SALLE B. Etude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides. Thèse Université d'Orléans, 1999, 249 pages.
- [33] CLAIR G. Etudes théorique et expérimentale des plasmas produits par laser en vue de leur application à l'analyse chimique des matériaux en environnement complexe. Thèse Université d'Aix-Marseille II, 2011, 173 pages.
- [34] HUYNH Thi Trang Dai. Etude de la dynamique de formation de nanostructures périodiques sur une couche mince de cuivre induites par impulsions laser nanoseconde et picoseconde à 266 nm. Thèse Université d'Orléans, 2014, 162 pages.
- [35] DEWALLE P. Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peinture par laser. Thèse Université de Paris Ouest Nanterre, 2009, 250 pages.

- [36] AUDOUARD E. Lasers à impulsions ultrabrèves : applications. *Techniques de l'ingénieur* 2011, E 6 455-2 – E 6 455- 20.
- [37] HERGENRÖDER R, SAMEK O, HOMMES V. Femtosecond laser ablation elemental mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 2006. 25, p. 551-572.
- [38] SOKOLOWSKI-TINTEN K., BIALKOWSKI J., CAVALLERI A. BOING M., SCHUELER H., VON DER LINDE D. Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces. *Proceedings SPIE* 3343, High-Power Laser Ablation, 1998, 46.
- [39] VOROBYEV AY., KUZMICHEV V.M, KOKODY NG., KOHNS P., DAI J., GUO C. Residual thermal effects in Al following single ns- and fs-laser pulse ablation. *Applied Physics A*, 2006, 82, p. 357-362.
- [40] LE HARZIC R., HUOT N., AUDOUARD E., JONIN C., LAPORTE P, VALETTE S., FRACZKIEWICZ A., FORTUNIER R. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Applied Physics Letters*, 2002, p. 3886-3888.
- [42] FALCO, S.D. Interaction laser femtoseconde-métal: étude expérimentale des mécanismes d'ablation et de formation de nanoparticules. Thèse Université de la Méditerranée, d'Aix-Marseille II, 2008, p. 170.
- [43] GAMALY, E.G. Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers. *Applied Surface Science*, 2002, 197-198, p. 699-704.
- [44] BRICHNI A., BEGGAS K., AMMIALI K. Energie des particules émises après explosion coulombienne de l'agrégat métallique (Na) soumis à un champ laser femtoseconde intense. *Revue Scientifique et technologique*, 2015, 30, p. 6-15.
- [45] CHENG C, X. XU. Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation. *Physical Review B*, 2005, 72, p. 165415 (1-15).
- [46] SIRVEN J.B. Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse Université de Bordeaux I, 2006, 253 pages.
- [47] Clark-MXR Inc. Machining with long pulse lasers, 2011, disponible sur <http://www.cmxr.com/Education/Long.html>
- [48] Clark-MXR Inc. Machining with ultrafast laser pulses, 2011, disponible sur <http://www.cmxr.com/Education/Short.html>
- [49] POITRASSON F., MAO X., MAO S.S, FREYDIER R., RUSSO R.E. Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon. *Analytical Chemistry*, 2003, 75, p. 6184-6190.
- [50] SEMEROK A., CHALEARD C., DETALLE V., LACOUR J-L., MAUCHIEN P., MEYNADIER P., NOUVELLON C., SALLE B., PALIANOV P., PERDRIX M., PETITE G. Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses. *Applied Surface Science*, 1999, 138–139, p. 311-314.
- [51] GONZALEZ J.J., LIU C., WEN S-B., MAO X., RUSSO R.E. Metal particles produced by laser ablation for ICP–MS measurements. *Talanta*, 2007, 73, p. 567-576.
- [52] RUSSO R. E., MAO X. L., LIU C., GONZALEZ J. Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, p. 1084-1089.
- [53] CLAVERIE F. Développement et applications d'un système laser femtoseconde infra-rouge basse énergie et haute cadence de tir pour l'analyse d'éléments trace dans les solides par couplage ablation laser / ICPMS. Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009, 295 pages.

- [54] ULLMANN M., FRIEDLANDER S.K., SCHMIDT-OTT A. Nanoparticle Formation by Laser Ablation. *Journal of Nanoparticle Research*, 2002, 4, p. 499-509.
- [55] LIU C. A study of particle generation during laser ablation with applications. Thèse Lawrence Berkeley National Laboratory, 2005, 170 pages.
- [56] LU Y., ZORBA V., MAO X., ZHENG R., RUSSO R.E. UV fs-ns double-pulse laser induced breakdown spectroscopy for high spatial resolution chemical analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28, p. 743-748.
- [57] ZHANG S., ZHANG B., HANG W., HUANG B. Chemometrics and theoretical approaches for evaluation of matrix effect in laser ablation and ionization of metal samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 107, p. 17-24.
- [58] RUSSO R.E., MAO X., BORISOV O.V. Laser ablation sampling. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17, p. 461-469.
- [59] POZEBON D., SCHEFFLER G.L., DRESSLER V.L., NUNES M.A.G. Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29, p. 2204-2228.
- [60] DURRANT S.F. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14, p. 1385-1403.
- [61] BECKER J.S. Bioimaging of metals in brain tissue from micrometer to nanometer scale by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: State of the art and perspectives. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 289, p. 65-75.
- [62] DIWAKAR P.K., HARILAL S.S., LAHAYE N.L., HASSANEIN A., KULKARNI P. The influence of laser pulse duration and energy on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and particle size distribution in NIR fs-LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28, p. 1420-1429.
- [63] KOCH J., VON BOHLEN A., HERGENRODER R., NIEMAX K. Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, p. 267-272.
- [64] MOZNA V., PISONERO J., HOLA M., KANICKY V., GÜNTHER D. Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, p. 1194-1201.
- [65] KUHN H.R., GÜNTHER D. The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383, p. 434-441.
- [66] GUILLONG M., GÜNTHER D. Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, p. 831-837.
- [67] GÜNTHER D., HORN I., HATTENDORF B. Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368, p. 4-14.
- [68] JAWORSKI R., HOFFMANN E., STEPHANOWITZ H. Collection and separation of particles by size from laser ablated material. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 219, p. 373-379.
- [69] KOCH J., LINDNER H., VON BOHLEN A., HERGENRODER R., NIEMAX K. Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20, p. 901-906.
- [70] KUHN H. R., GUILLONG M., GÜNTHER D. Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378, p. 1069-1074.

- [71] GONZALEZ, J.J., DUNDASS H., YI LIU C., MAO X., RUSSO, R.E. UV-femtosecond and nanosecond laser ablation-ICP-MS: internal and external repeatability. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, p. 778-784.
- [72] PÁSZTI Z., HORVÁTH Z.E., PETŐ G., KARACS A., GUCZI L. Pressure dependent formation of small Cu and Ag particles during laser ablation. *Applied Surface Science*, 1997, 109-110, p. 67-73.
- [73] BOULAUD D., CHOUARD, J.C., BRIAND A., CHARTIER F., LACOUR, J.L., MAUCHIEN P., MERMET J-M. Experimental study of aerosol production by laser ablation. *Journal of Aerosol Science*, 1992, 23, p. 2258-228.
- [74] AUTRIQUE D., BOGAERTS A., LINDNER H., GARCIA C.C., NIEMAX K. Design analysis of a laser ablation cell for inductively coupled plasma mass spectrometry by numerical simulation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63, p. 257-270.
- [75] GRAY A.L., Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 1985, 110, p. 551-556.
- [76] BECKER J.S. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 5, p. 1805-1820.
- [77] POZEBON D., DRESSLER V.L., MATUSCHA A., BECKER J. S. Monitoring of platinum in a single hair by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) after cisplatin treatment for cancer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 272, p. 57-62.
- [78] HARE D., AUSTIN C, DOBLE P. Quantification strategies for elemental imaging of biological samples using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analyst*, 2012, 137, p. 1527-1537.
- [79] DEVOS W., MOOR C., LIENEMANN P. Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14, p. 621-626.
- [80] SARAH G., GRATUZE B., BARRANDON J.N. Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22, p. 1163-1167.
- [81] HEINRICH, C.A. , PETTKE T, HALTER W.E., AIGNER-TORRES M., AUDÉTAT A, GÜNTHER D., HATTENDORF B., BLEINER D., GUILLONG M., HORN I. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67, p. 3473-3497.
- [82] HORN I., VON BLANCKENBURG F., SCHOENBERG R., STEINHOEFEL G., MARKL G. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006. 70, p. 3677-3688.
- [83] MATEO M.P., GARCIA C. C., HERGENRÖDER, R. Depth Analysis of Polymer-Coated Steel Samples Using Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2007, 79, p. 4908-4914.
- [84] LUO Q.H., WANG H.Z., Elemental Quantitative Distribution and Statistical Analysis on Cross Section of Stainless Steel Sheet by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2015, 22, p. 730-737.
- [85] CIZDZIEL J., BU K., NOWINSKI P., Determination of elements in situ in green leaves by laser ablation ICP-MS using pressed reference materials for calibration. *Analytical Methods*, 2012, 4, p. 564-569.

- [86] BUTLER OWEN T., COOK J.M., HARRINGTON C.F., HILL S. J., RIEUWERTSJOHN, M., DOUGLAS L. Atomic spectrometry update. Environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20, p. 130-157.
- [87] KROSLAKOVA I., GÜNTHER D. Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22, p. 51-62.
- [88] WU S.T., WANG Y.P., XU C.X., YUAN J.H. Elemental Fractionation Studies of 193 nm ArF Excimer Laser Ablation System at High Spatial Resolution Mode. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44, p. 1035-1041.
- [89] MACHIDA R., NAKAZAWA T., FURUTA N., Temporal changes of size distribution of mass and relative intensity for ablated particles during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31, p. 809-814.
- [90] GONZALEZ J. J., LIU C., WEN S.B., MAO X., RUSSO R. E. Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements. *Talanta*, 2007, 73, p. 577-582.
- [91] ALEXANDER M.L., SMITH M.R., HARTMAN J. S., MENDOZA A., KOPPENAAAL D.W. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Surface Science*, 1998, 127-129, p. 255-261.
- [92] PAPAOGLOU D.G., PAPADAKIS V., ANGLOS D. In situ interferometric depth and topography monitoring in LIBS elemental profiling of multi-layer structures. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, p. 483-488.
- [93] CHARTIER F., TABARANT M., T. Spectrométrie de masse à décharge luminescente GDMS. *Techniques de l'ingénieur*, 2008, p. 2 649-1 – 2649-20.
- [94] PISONERO J., FERNÁNDEZ B., PEREIRO R., BORDEL N., SANZ-MEDEL A. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25, p. 11-18.
- [95] CAZAUX J. Spectroscopie Auger Imagerie et profil en z. Applications. *Techniques de l'ingénieur*, 2007, p. 2 621 v2-2 – 2 621-v2-11.
- [96] RENIERS F., TEWELL C. New improvements in energy and spatial (x, y, z) resolution in AES and XPS applications. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, 142, p. 1-25.
- [97] DESPUJOLS J. Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. *Techniques de l'ingénieur*, 2000, p. P 2 695-2 – 2 695-18.
- [98] WEST M., ELLIS A. T., KREGSAMER P., POTTS P. J., STRELI C., VANHOOF C., WOBRAUSCHEK P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23, p. 1409-1437.
- [99] DARQUE-CERETTI E., AUCOUTURIER M., LEHUÉDÉ P. Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS Procédures d'analyse et performances. *Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux*, 2015, p. P 2 619 v2 – P 2- 2 619v2-19.
- [100] LIANG Z., YIN Z., YANG H., XIAO Y., HANG W., LI J. Nanoscale surface analysis that combines scanning probe microscopy and mass spectrometry: A critical review. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 75, p. 24-34.
- [101] WU B., J.S. Imaging of elements and molecules in biological tissues and cells in the low-micrometer and nanometer range. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 307, p. 112-122.

- [102] ZORIY M.V.,MAYER D., BECKER J.S., Metal Imaging on Surface of Micro- and Nanoelectronic Devices by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Possibility to Measure at Nanometer Range. *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 2009, 20, p. 883-890.
- [103] ZHANG B. Study on distribution of elements in deep-sea Pacific polymetallic nodules via two-dimensional mapping laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 85, p. 13-19.
- [104] SALVAN F., THIBAUDAU F. Microscopie à sonde locale. *Techniques de l'ingénieur*, 1999, P 895-3 – 895-17.
- [105] BINNIG G., ROHRER H., GERBER C., WEIBEL E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 1982, 49, p. 57-61.
- [106] SALVAN F. Microscopie par effet tunnel. *Techniques de l'ingénieur* 1989, p. P 895-1– P 895-9.
- [107] NAM A. J., TEREN A., LUSBY T. A., MELMED A. J. Benign making of sharp tips for STM and FIM: Pt, Ir, Au, Pd, and Rh. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1995, 13, p. 1556-1559.
- [108] SALVI J., VAN LABEKE D., Microscopie optique en champ proche. Principe. *Techniques de l'Ingenieur*, 2014, P. 862v2 - 4 – 862v2 - 17.
- [109] ZORIY M.V., KAYSER M., Becker J.S. Short communication: Possibility of nano-local element analysis by near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): New experimental arrangement and first application. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 273, p. 151-155.
- [110] RIVOAL J.C., FRETIGNY C. Microscopie à force atomique (AFM). *Techniques de l'ingénieur*, 2005, R 1 394-2 – R 1 394-17.
- [111] YOUNES B., Contribution à la mise en place d'un microscope à force Atomique métrologique (mAFM) : Conception d'une tête AFM métrologique et caractérisation métrologique de l'instrument. Thèse Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2015, 229 pages.
- [112] BINNIG G., QUATE C.F., GERBER C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 1986, 56, p. 930-933.
- [113] COULON G. Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique. *Techniques de l'ingénieur*, 2000, AM 3 280-2 – AM 3 280-9.
- [114] AESCHIMANN L. Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscope Probe for Transmission Mode Operation, Thèse Université de Neuchâtel, 2004, 119 pages.
- [115] SICARD D. Caractérisation par microscopie à force atomique des arrangements protéine/sucre impliquant la lectine PA-IL de la bactérie *Pseudomonas aeruginosa*. Thèse Ecole centrale de Lyon, 2012, 167 pages.
- [116] MEGE F. AFM à contact résonant : Développement et Modélisation. Thèse Université de Grenoble, 2011, 206 pages.
- [117] RUSTE J., Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, 2013, p. 865v3-2 – 865v3-19.
- [118] RUSSELL P., D. THORNTON J. SEM and AFM: Complementary Techniques for Surface Investigations, *Document technique Bruker*, disponible sur : <http://www.bruker.co.jp/axs/nano/imgs/pdf/AN046.pdf>

- [119] SALVAN F., THIBAUDAU F. Microscopie à sonde locale. Techniques de l'ingénieur Techniques de l'ingénieur, 1999, p. 895-3 – 895-17.
- [120] SENZIER J. Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température. Thèse Université Joseph Fourier de Grenoble, 2007, 134 pages.
- [121] KOSSAKOVSKI D., BEAUCHAMP J.L. Topographical and Chemical Microanalysis of Surfaces with a Scanning Probe Microscope and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 2000, 72, p. 4731-4737.
- [122] KOSSAKOVSKI D. A., O'CONNOR S.D., WIDMER M., BALDESCHWIELER J. D., BEAUCHAMP J. L. Spatially resolved chemical analysis with an NSOM-based laser desorption microprobe. *Ultramicroscopy*, 1998, 71, p. 111-115.
- [123] SCHMITZ T.A., GAMEZ G., SETZ, P.D., ZHU L., ZENOBI R. Towards nanoscale molecular analysis at atmospheric pressure by a near-field laser ablation ion trap/time-of-flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 2008, 80, p. 6537-6544.
- [124] NUDNOVA M.M., SIGG J., WALLIMANN P., ZENOBI R. Plasma ionization source for atmospheric pressure mass spectrometry imaging using near-field optical laser ablation. *Analytical Chemistry*, 2015, 87, p. 1323-1329.
- [125] ZORBA V., MAO X., RUSSO R.E., Laser wavelength effects in ultrafast near-field laser nanostructuring of Si. *Applied Physics Letter*, 2009, 95, p. 041110-1 – 041110-3.
- [126] ZORBA V., MAO X.L., RUSSO R.E., Optical far- and near-field femtosecond laser ablation of Si for nanoscale chemical analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396, p. 173-180.
- [127] ZEISEL D., DUTOIT B., DECKERT V., ROTH T., ZENOBI R. Optical spectroscopy and laser desorption on a nanometer scale. *Analytical Chemistry*, 1997, p. 749.
- [128] ZEISEL D., NETTESHEIM S., DUTOIT B., ZENOBI R. Pulsed laser-induced desorption and optical imaging on a nanometer scale with scanning near-field microscopy using chemically etched fiber tips. *Applied Physics Letters*, 1996, 68, p. 2491-2492.
- [129] HWANG D.J., GRIGOROPOULOS C. P., YOO J., RUSSO R.E. Optical near-field ablation-induced plasma characteristics. *Applied Physics Letters*, 2006, 89, p. 254101-1 – 254101-3.
- [130] SAMEK O., KUROWSKI A., KITTEL S., KUKHLEVSKY S., HERGENRÖDER R. Ultra-short laser pulse ablation using shear-force feedback: Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy feasibility study. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60, p. 1225-1229.
- [131] KORTE F., NOLTE S., CHICHKOV B.N., BAUER T., KAMLAGE G., WAGNER T., FALLNICH C., WELLING H. Far-field and near-field material processing with femtosecond laser pulses. *Applied Physics A*, 1999, 69, p. S7-S11.
- [132] LIEBERMAN K., SHANI Y., MELNIK I., YOFFE S., SHARON Y. Near-field optical photomask repair with a femtosecond laser. *Journal of Microscopy*, 1999, 194, p. 537-541.
- [133] MEYER K.A., OVCHINNIKOVA O., NG K., GOERINGER D.E. Development of a scanning surface probe for nanoscale tip-enhanced desorption/ablation. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79, p. 123710.
- [134] DOWNES A., SALTER D., ELFICK A. Finite Element Simulations of Tip-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, p. 6692-6698.

- [135] MILNER A.A., KAIYIN Z., YEHIAM P. Floating Tip Nanolithography. *Nanoletters*, 2008, 8, p. 2017-2022.
- [136] GHORAI S., SENEVIRATNE C.A., MURRAY K.K. Tip-Enhanced Laser Ablation Sample Transfer for Biomolecule Mass Spectrometry, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2015, 26, p. 63-70.
- [137] ZORIY M.V., BECKER J.S. Near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a novel elemental analytical technique at the nanometer scale, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23, p. 23-30.
- [138] LU Y.F., MAI Z.H., CHIM W.K. Electromagnetic Calculations of the Near Field of a Tip under Polarized Laser Irradiation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38, p. 5910-5915.
- [139] MAUSER N., HARTSCHUH A. Tip-enhanced near-field optical microscopy, *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, p. 1248-1262.
- [140] HARTSCHUH A. Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47, p. 8178-8191.
- [141] ANDERSON N., BOUHELIER A., NOVOTNY L. Near-field photonics: tip-enhanced microscopy and spectroscopy on the nanoscale, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2006, 8, p. 227-233.
- [142] LIAO P.F., WOKAUN A. Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76, p. 751-752.
- [143] WANG Z. B., GUO W., LUK'YANCHUK B. S., PEN A., LI L.; LIU Z. Laser ablation on nanoscales. Proc. SPIE 7005, High-Power Laser Ablation VII, 70050S (12 May 2008); doi: 10.1117/12.780065, 2008.
- [144] JERSCH J., DEMMING F., HILDENHAGEN L.J, DICKMANN K. Field enhancement of optical radiation in the nearfield of scanning probe microscope tips, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1998, 66, p. 29-34.
- [145] ROYER P., BARCHIESI D., LERONDEL G., BACHELOT R. Near-field optical patterning and structuring based on local-field enhancement at the extremity of a metal tip, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362, p. 821-842.
- [146] MAMIN H.J., RUGAR D. Thermomechanical writing with an atomic force microscope tip, *Applied Physics Letters*, 1992, 61, p. 1003-1005.
- [147] AVRAMESCU A., UESUGI K., SUEMUNE I. Atomic Force Microscope Nanolithography on SiO₂ /Semiconductor Surfaces, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36, p. 4057.
- [148] KIRSANOV A., KISELEV A., STEPANOV A., POLUSHKIN N. Femtosecond laser-induced nanofabrication in the near-field of atomic force microscope tip, *Journal of Applied Physics*, 2003, 94, p. 6822-6826.
- [149] CHIMMALGI A., CHOI T.Y., GRIGOROPOULOS C.P., KOMVOPOULOS K. Femtosecond laser apertureless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy, *Applied Physics Letters*, 2003, 82, p. 1146-1148.
- [150] XIE N., GONG H., YAN S., ZHAO J., SHAN X., GUO Y., SUN Q., LU X. Tip expansion in a laser assisted scanning tunneling microscope, *Applied Physics Letters*, 2012, 101, p. 213104-1–213104-5.
- [151] ZORIY M.V., KAYSER M., BECKER J.S. Possibility of nano-local element analysis by near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): New experimental arrangement and first application, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 273, p. 151-155.

- [152] MAI Z.H., LU Y.F., HUANG S.M., CHIM W.K., PAN J.S. Mechanism of laser-induced nanomodification on hydrogen-passivated Si(100) surfaces underneath the tip of a scanning tunneling microscope, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2000, 18, p. 1853-1857.
- [153] ZHU L., GAMEZ G., SCHMITZ T.A., KRUMEICH F., ZENOBI R. Material ejection and redeposition following atmospheric pressure near-field laser ablation on molecular solids, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396, p. 163-172.
- [154] STÄHELIN M., BOPP M.A., TARRACH G., MEIXNER A. J., ZSCHOKKE- GRÄNACHER I. Temperature profile of fiber tips used in scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 1996, 68, p. 2603-2605.
- [155] ZHANG S-L. Livre Raman Spectroscopy and its application in Nanostructures, Wiley 2012, ISBN: 978-0-470-68610-2.
- [156] SALVI J., VAN LABEKE D. Microscopie optique en champ proche. Applications. *Techniques de l'ingénieur*, 2014, p. P 863-1–863-13
- [157] CAMBI A., FIGDOR C. G., GARCIA-PARAJO M.F. High resolution Near-field Fluorescence Microscopy: from principles to applications in cell biology. Extrait du livre Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Formatex 2007, vol 2, p. 873-880, ISBN-13: 978-84-611-9420-9.
- [158] XIE C., MU C., COX J.R., GERTONA J.M., Tip-enhanced fluorescence microscopy of high-density samples. *Applied Physics Letters*, 2006, 89, p. 143 117-1 – 143 117-3.

Chapitre II : Instrumentation et Expérimentation

I. Instrumentation.....	79
I.1 Laser	79
I.2 Microscope à force atomique : AFM.....	81
I.3 Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	82
II. Expérimentation	85
II.1 Dispositif optique	85
II.2 Pointes AFM	87
II.3 Echantillons testés	88
II.4 Mode de fonctionnement de l'AFM utilisé	90
II.5 Méthodologie expérimentale	91
Conclusion.....	93
Références Bibliographiques	94

Chapitre II : Instrumentation et Expérimentation

Afin de répondre aux objectifs définis dans le chapitre précédent, un dispositif expérimental a été mis en place. Il est constitué d'un laser, d'un microscope à force atomique AFM et d'un ICP-MS à secteurs magnétique et électrostatique. Dans la première partie de ce chapitre, une description générale des différentes techniques instrumentales ²utilisées est présentée. La seconde partie décrit le montage et l'approche expérimentale adoptée.

I. Instrumentation

I.1 Laser

Le laser utilisé est un laser à solide de type Nd:YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme : $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) de classe IV (MiniliteTM, Continuum). Sa fréquence fondamentale (à la longueur d'onde 1064 nm) peut être doublée ou quadruplée à l'aide de cristaux doubleurs et émet respectivement aux longueurs d'onde, 532 et 266 nm. Le laser est pompé optiquement par une lampe flash et fonctionne en mode déclenché (Q-Switch). Sa durée d'impulsion est de quatre nanosecondes. Ce laser peut fonctionner à une fréquence allant de 1 à 10 Hz. Le tableau II-1 résume les principales caractéristiques de ce laser.

Tableau II-1 : Propriétés du laser.

Laser Nd:YAG			
Type	Laser solide (crystal Nd:YAG)		
Mode	Impulsionnel (Q-Switch)		
Durée d'impulsion	4 ns		
Fréquence	1 à 10 Hz		
Longueur d'onde	1064 nm	532 nm	266 nm
Energie/Impulsion	40-50 mJ	20-25 mJ	4-5 mJ
Diamètre du spot en sortie du laser	2 mm		

La distribution de l'intensité spatiale du faisceau laser est mesurée à l'aide d'un montage spécifique au laboratoire. Le système est composé de deux miroirs en sortie du laser, suivis d'une lame de prélèvement prismatique (angle 2°), d'un atténuateur, d'une lentille de distance focale 150 mm. Plusieurs filtres sont utilisés afin de réduire au maximum les longueurs d'onde parasites (longueur d'onde résiduelle), pour atténuer l'énergie du faisceau laser et

éviter l'endommagement de la caméra. La caméra CCD UV est ensuite placée au niveau du plan focal de la lentille à l'aide d'une platine de translation. Celle-ci permet de faire varier la position de la caméra de part et d'autre de ce plan. La figure II-1 montre la caractérisation du faisceau laser Nd:YAG à 266 nm.

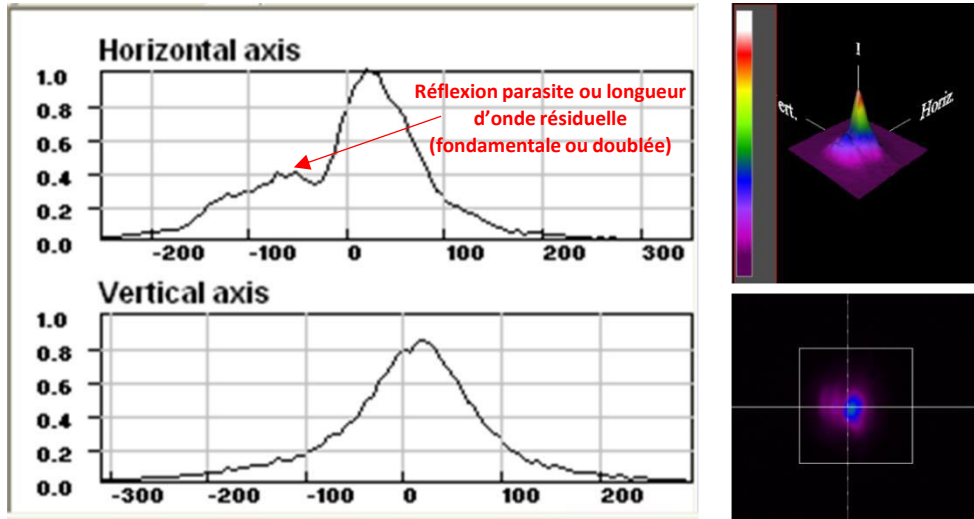


Figure II-1 : Caractérisation du faisceau laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$) avec une caméra CCD selon l'axe horizontal et l'axe vertical. L'unité de l'axe en abscisse est le μm .

Le diamètre à $1/e^2$ du faisceau^(*) (correspondant à 13,5 % de l'intensité maximale) est mesuré selon ses axes horizontal et vertical. La distribution de l'intensité suivant les deux axes est globalement gaussienne. Afin de caractériser la qualité de ce faisceau laser, nous avons calculé à partir de ces résultats, le facteur M^2 . Ce facteur permet de comparer la qualité du faisceau par rapport à un faisceau gaussien idéal, pour lequel M^2 est égal à 1.

$$M^2 = \frac{\left(\frac{\pi \cdot \omega_0}{2 \cdot \theta_0}\right)}{\lambda_0} \quad \text{et} \quad \theta_0 = \frac{D}{2f}$$

$$M^2 = \frac{(\pi \cdot \omega_0 \cdot D)}{4 \cdot \lambda_0 \cdot f}$$

ω_0 : rayon du faisceau à $1/e^2$ au point focal

λ_0 : longueur d'onde du laser

D : diamètre du faisceau à la sortie du faisceau

f : distance focale de la lentille

^(*) Distribution gaussienne de l'intensité d'un faisceau laser $I(r) = I_0 \exp(-2w_0^2/r^2)$ avec I_0 : intensité maximale
 Le diamètre à $1/e^2$ du faisceau correspond à la position $r = w$.

À la longueur d'onde de 266 nm, le laser a un M^2 de 5,58. Le faisceau a donc une qualité assez médiocre. Pour l'ablation laser en champ proche, la qualité du faisceau laser ne présente pas une influence significative sur les essais d'ablation.

I.2 Microscope à force atomique : AFM

Afin de mettre en évidence le phénomène d'ablation laser en champ proche, le faisceau laser Nd:YAG a été couplé à un microscope à force atomique. Ce microscope à balayage de pointe permet d'utiliser sa pointe pour créer l'effet de champ proche et de bénéficier du système de pilotage nanométrique pour l'approche de la pointe sur l'échantillon. L'AFM est également utilisé pour la réalisation des cartographies d'imagerie de surface avant et après ablation afin de caractériser les cratères formés.

Le microscope à force atomique "modèle NanoObserver" utilisé dans les expériences est développé par Scientec (CSI instruments, Les Ulis, France : Figure II-2). Cet instrument est capable d'opérer en différents modes : contact, résonant, non contact, magnétique, électrique, STM... La taille des cartographies, de 100 μm x 100 μm , est réalisable jusqu'à une résolution latérale inférieure à 1 nm. Le choix de ce modèle d'AFM s'est fait en fonction des caractéristiques qu'il offre par rapport à d'autres modèles. La petite taille de cet AFM facilite son intégration avec d'autres instruments. De même, il peut être facilement "accessoirisé" en fonction de nos besoins expérimentaux. L'espace qu'il offre au niveau de la pointe est intéressant pour l'installation d'un système de récupération de la matière ablatée pour le couplage avec l'ICPMS (cellule d'ablation, tubes d'aspiration). L'approche pointe-échantillon ainsi que le logiciel associé sont faciles à mettre en œuvre. En changeant la position de la caméra d'observation une vue par-dessus ou en latérale de la zone pointe-échantillon est possible.

Ce microscope a été installé sur une table anti-vibration et dans un caisson afin de réduire au maximum les vibrations dues au milieu environnant. Ce caisson sert également de protection contre le rayonnement laser.



Figure II-2 : *Microscope à force atomique (CSI Instruments, Scientec, NanoObserver).*

I.3 Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Suite à l'ablation laser en champ proche, la matière ablatée générée sera détectée à l'aide d'un ICP-MS. Le spectromètre de masse utilisé dans nos expériences est à double secteurs, magnétique et électrostatique (Element 2, ThermoScientific). Cet appareil a été choisi en raison de sa haute sensibilité pour l'analyse élémentaire et isotopique d'un échantillon. Puisqu'il s'agit d'ablation laser en champ proche, des cratères de dimension sub-micrométrique sont attendus. La masse de matière ablatée qui en résulte sera très faible (de l'ordre du fg jusqu'à quelques pg) d'où le besoin d'un détecteur très sensible. Le principe général de l'ICPMS est basé sur le couplage d'une torche à plasma d'argon avec un spectromètre de masse afin d'identifier et de quantifier les éléments constitutifs d'un échantillon en fonction du rapport masse/charge des isotopes. Cette technique est principalement utilisée pour l'analyse d'échantillons liquides.

La figure II-3 montre le schéma de l'ICP-MS haute résolution utilisé pour nos expériences d'ablation laser en champ proche.

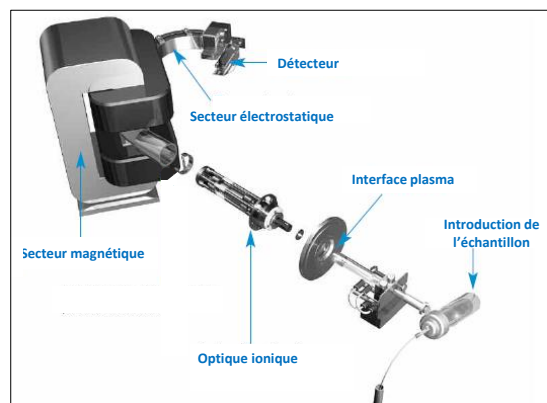


Figure II-3 : *Schéma de l'ICP-MS à secteurs magnétique et électrostatique.*

L'ICP-MS haute résolution est constitué de trois parties [1] :

- le système d'introduction d'échantillons.
- l'interface et optique ionique.
- l'analyseur (magnétique et électrostatique) et le détecteur.

Introduction d'échantillons liquides : le nébuliseur assure la transformation de l'échantillon liquide en aérosol dans une chambre de nébulisation placée avant la torche. Cette chambre permet de trier les gouttelettes afin de ne laisser passer que les plus fines qui seront vaporisées dans le plasma. Les caractéristiques de l'aérosol dépendent du nébuliseur et de la chambre de nébulisation utilisés. L'aérosol est introduit dans la torche à plasma grâce à l'injecteur. La torche à plasma est formée de trois tubes concentriques et elle est entourée d'une spire d'induction métallique qui apportera l'énergie radio-fréquence au plasma. Trois gaz circulent dans la torche : le gaz plasmagène circulant dans le tube extérieur assure la formation du plasma. Dans le tube intermédiaire, le gaz auxiliaire assure le positionnement du plasma par rapport à l'extrémité de l'injecteur et à la bobine d'induction. Le troisième gaz est appelé gaz de nébulisation et de transport, assure le transport de l'échantillon au sein du plasma (Figure II-4). Dans la majorité des configurations, le gaz utilisé est de l'argon. Dans notre cas, la matière ablatée est formée de particules solides. Pour cela, une interface AFM-ICPMS est prévue afin de faire les analyses avec l'ICPMS. Cette interface constituée d'une cellule d'ablation et des tuyaux d'aspiration sera raccordée directement à l'injecteur de la torche à plasma du spectromètre de masse (*cf. chapitre V*).

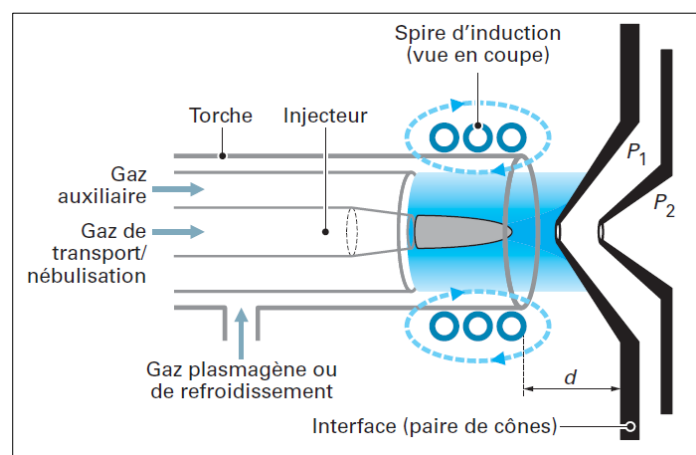


Figure II-4 : Torche à plasma [1].

Interface et optique ionique : le plasma est généré à pression atmosphérique alors que le spectromètre de masse fonctionne sous un vide poussé ($< 10^{-7}$ mbar). Pour cela, l'interface et l'optique ionique permettent, d'une part de passer de la pression atmosphérique à la pression du spectromètre de masse et d'autre part, de focaliser le faisceau d'ions sur l'analyseur. L'interface comporte deux cônes, l'échantillonneur et l'écorceur.

Analyseurs (magnétique et électrostatique) et détecteur : le spectromètre de masse sépare les ions à l'aide d'un secteur magnétique. La configuration des analyseurs du spectromètre de masse utilisé dans nos analyses est la configuration de Nier-Johnson inverse : c'est-à-dire que le secteur magnétique qui sélectionne les ions en fonction de leur rapport masse sur charge, est placé avant le secteur électrostatique qui sélectionne les ions en fonction de leur énergie cinétique. L'action combinée de ces deux analyseurs permet l'analyse à haute résolution (pouvoir de résolution supérieur à 10 000), ce qui permet de résoudre de nombreuses interférences isobariques avec les ions polyatomiques. Une fois la séparation des ions réalisée, le faisceau d'ions est dévié vers le détecteur qui est un multiplicateur d'électrons à électrodes discrètes.

En conclusion, ce spectromètre de masse à double focalisation assure une analyse multi-élémentaire avec potentiellement une haute résolution en masse et une haute sensibilité (limite de détection inférieure au pg/L).

Le montage général de l'installation comprenant les trois appareils est présenté figure II-5.

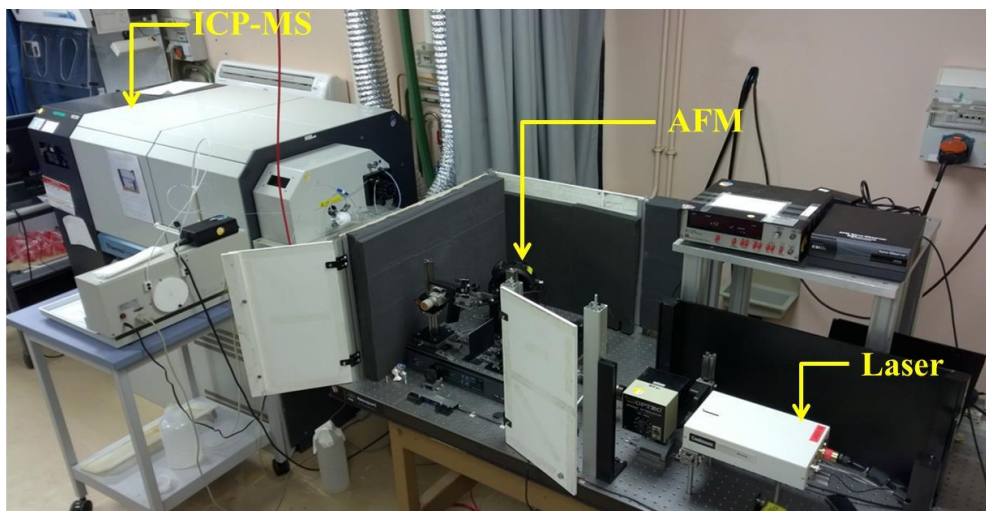


Figure II-5 : Montage général de l'installation comprenant le laser, le microscope à force atomique et l'ICP-MS haute résolution.

II. Expérimentation

Après la présentation des différents instruments nécessaires pour les expériences d'ablation laser en champ proche, cette partie sera consacrée à la description du dispositif expérimental (montage optique, couplage laser-AFM) et à l'approche expérimentale adoptée pour nos essais.

Afin d'éclairer la pointe du microscope à force atomique, le montage expérimental conçu pour l'ablation laser en champ proche est présenté figure II-6. L'ablation est réalisée à température ambiante et à pression atmosphérique.

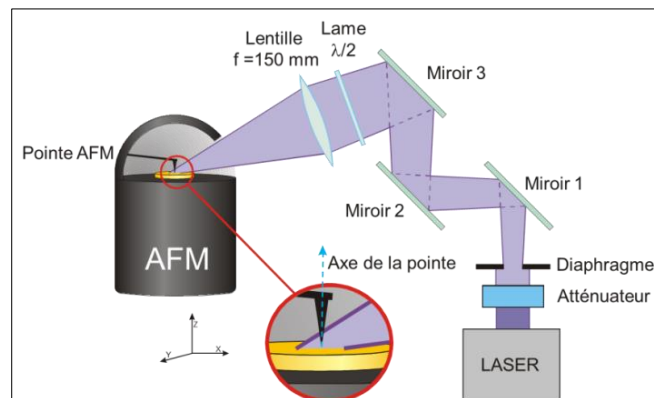


Figure II-6 : Dispositif expérimental de l'ablation laser en champ proche.

II.1 Dispositif optique

Le faisceau laser est guidé à travers un système optique comprenant la source laser, un atténuateur d'énergie, un diaphragme de 1 mm de diamètre, des miroirs, une lame demi-onde, une lentille et le microscope à force atomique.

Dans les conditions d'ablation laser en champ proche, le laser Nd:YAG sert à éclairer la pointe. La pointe est illuminée avec une fluence laser (énergie par unité de surface exprimée en J/cm^2) inférieure au seuil d'ablation des matériaux d'intérêt. L'atténuateur d'énergie du laser est utilisé afin d'ajuster la fluence à une valeur convenable pour nos essais d'ablation. Le faisceau laser passe au travers d'un diaphragme circulaire de 1 mm. L'énergie disponible en sortie du diaphragme varie de $10 \mu\text{J}$ à 1mJ .

Afin de réduire la source d'éclairage en champ lointain et pour minimiser l'interaction directe du faisceau laser avec l'échantillon, la taille du spot a été réduite en imageant le diaphragme sur la cible. Le principe d'imagerie est présenté figure II-7.

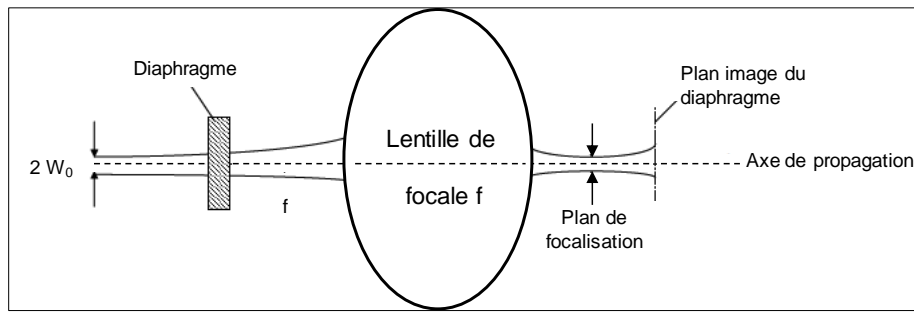


Figure II-7 : Principe d'imagerie du diaphragme.

Cependant, l'imagerie de diaphragme n'a pas seulement servi pour la réduction de la taille de la source d'éclairage mais aussi pour modifier le profil du faisceau laser. Le faisceau laser focalisé au niveau de la pointe de l'AFM présente alors une distribution spatiale Top-Hat. Cette distribution spatiale permet de mieux contrôler l'éclairage de la pointe de l'AFM immergée dans le faisceau laser (figure II-8).

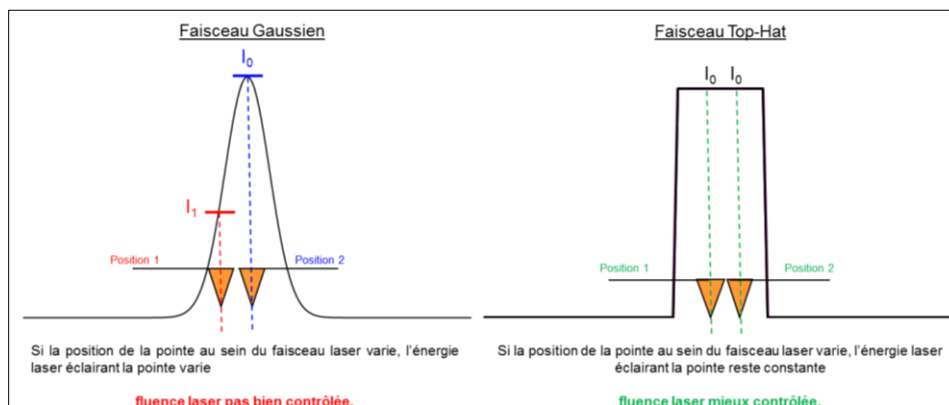


Figure II-8 : Pointe d'AFM immergée dans un faisceau laser à distribution gaussienne et à distribution Top-Hat

À la sortie du diaphragme, le faisceau laser est guidé par trois miroirs vers une lame demi-onde. Cette dernière permet d'ajuster l'axe de polarisation du faisceau laser. Durant l'ablation par effet d'une pointe, la polarisation du faisceau est l'un des facteurs importants affectant l'efficacité d'ablation. Une polarisation parallèle à l'axe de la pointe garantit une meilleure efficacité d'ablation [2]. Le faisceau laser polarisé est ensuite focalisé sur la pointe de l'AFM grâce à une lentille (focale 150 mm, système d'imagerie figure II-7). Le diamètre du spot laser (Top-Hat) qui éclaire la pointe est d'environ 300 μm . Dues aux contraintes mécaniques et à la forme de l'AFM, le faisceau laser est incliné d'un angle de 20 degrés par rapport au plan de l'échantillon, afin d'éclairer la pointe. La figure II-9 illustre le trajet optique du laser.

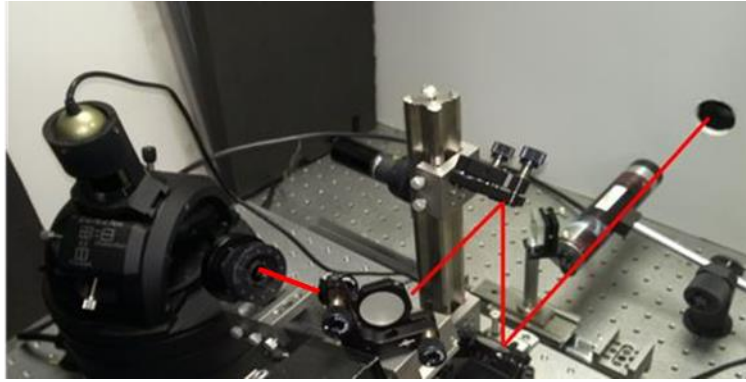


Figure II-9 : *Trajet optique du laser Nd:YAG.*

II.2 Pointes AFM

Les pointes AFM se caractérisent par leur nature, leur forme géométrique et leur rayon de courbure. Dans nos expériences, différents types de pointes ont été utilisés. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : *Caractéristiques des pointes AFM utilisées.*

Pointes AFM		
Nature	Rayon de courbure (nm)	Forme
Silicium	< 10 nm	Pyramidale
Silicium + couche Or	< 20 nm	Pyramidale
Silicium + couche Platine	< 30 nm	Pyramidale
Silicium + couche diamant dopé au bore	100 - 150 nm	Pyramidale base polygone

Pour l'imagerie de surface de l'échantillon, les pointes à petit rayon de courbure sont préférables. Ces pointes permettent de suivre le relief de la surface en balayant les "nanostructures". Ces dernières peuvent échapper au balayage des pointes à grand rayon de courbure. La figure II-10 montre des images MEB de deux pointes AFM de nature différente.

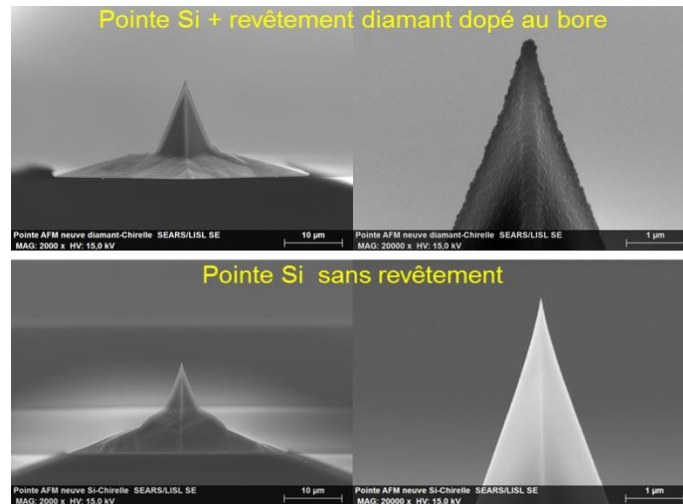


Figure II-10 : Images MEB de pointes de l'AFM.

En imagerie de surface par AFM, la résolution latérale dépend essentiellement du rayon de courbure de la pointe [3]. En ablation laser en champ proche, les paramètres de la pointe (nature, géométrie, rayon de courbure et distance pointe-échantillon) sont des facteurs importants influençant les dimensions des cratères obtenus [4-8].

II.3 Echantillons testés

Différents types d'échantillons solides inorganiques ont été testés dans ce travail : deux échantillons conducteurs (l'or et le tantale) et un échantillon semi-conducteur, une plaquette (wafer) de silicium. Le choix de ces matériaux s'est fait à partir des critères suivants :

- **Homogénéité :** lors de l'ablation laser, le comportement d'un matériau dépend de ses paramètres physico-chimiques et des paramètres du laser. Dans un premier temps, pour nos expériences, nous avons choisi des échantillons homogènes modèles afin d'éviter les comportements différents des éléments constitutifs d'un matériau hétérogène.
- **Caractère conducteur :** d'après la littérature [9, 10] en ablation laser en champ proche le caractère conducteur d'un matériau agit sur le facteur d'amplification du champ proche. L'échantillon d'or est choisi comme modèle d'échantillon conducteur ne présentant pas de risque d'oxydation. Le tantale est aussi un échantillon conducteur mais qui peut s'oxyder à l'air ambiant. Le silicium est un échantillon semi-conducteur qui s'oxyde rapidement.

Le comportement de l'échantillon pendant l'ablation laser est affecté par les différentes propriétés du matériau. Les propriétés thermiques ainsi que les propriétés optiques des

échantillons testés sont présentées dans les tableaux suivants pour deux longueurs d'onde laser [11].

Tableau II-3 : Propriétés thermiques des matériaux à température ambiante et à pression atmosphérique avec A : masse atomique; κ : conductivité thermique; T_f : température de fusion ; T_v : température de vaporisation; C_p : capacité calorifique; ρ : masse volumique; D_t : diffusivité thermique.

Élément	A (uma)	κ (W/m/K)	T_f (K)	T_v (K)	C_p (J/g/K)	ρ (g/cm ³)	D_t (cm ² /s)
Au	197	320	1 337	3 129	0,13	19,3	1,3
Ta	181	57,5	3 290	5 731	0,14	16,4	0,3
Si	28	148	1 683	3 173	0,71	2,3	0,9

Tableau II-4 : Propriétés optiques des matériaux à température ambiante et à pression atmosphérique.

Élément (pour $\lambda=$ 266 nm)	Indice de réfraction n (partie réelle)	Indice de réfraction (partie imaginaire)	Coefficient d'absorption α (μm^{-1})	Réfectivité R	Longueur de pénétration optique L_α (nm)
Au	1,28	1,66	78	0,36	12,76
Ta	2,47	2	94	0,39	10,59
Si	1,85	4,43	209	0,73	4,78

Élément (pour $\lambda=$ 532 nm)	Indice de réfraction n (partie réelle)	Indice de réfraction k (partie imaginaire)	Coefficient d'absorption α (μm^{-1})	Réfectivité R	Longueur de pénétration optique (nm)
Au	0,42	2,11	50	0,74	20,07
Ta	2,59	1,88	44	0,37	22,53
Si	4,16	0,05	1	0,38	1000

Indice de réfraction complexe = $n + i k$ (pour les matériaux peu ou non absorbants $k \rightarrow 0$)

$$\text{Coefficient d'absorption } \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Longueur de pénétration optique $L_\alpha = 1/\alpha$

II.4 Mode de fonctionnement de l'AFM utilisé

Le microscope à force atomique fonctionne suivant différents modes d'imagerie. Dans notre travail, les modes contact et résonant ont été utilisés pour réaliser des cartographies de surface (*cf. chapitre I, partie III.2.3*). En mode contact, cet AFM travaille en régime « force constante » : grâce à la réponse de la boucle d'asservissement, le tube piézoélectrique règle la position de l'échantillon selon l'axe z, afin de conserver une force d'interaction pointe-échantillon constante tout au long du balayage.

Cependant pour les essais d'ablation, un autre mode a été utilisé. Ce dernier fait l'objet d'un brevet déposé par la société Scientec. C'est le mode dit résiscope. Comme son nom l'indique, avec ce mode, les propriétés de résistance locale de surface du matériau examiné sont exploitées. Il est essentiel de noter que nous nous sommes intéressés à ce mode pour la méthode de contrôle de positionnement de la pointe au-dessus de l'échantillon et non pour l'obtention de données de résistance. En mode résiscope, la pointe effectue un double passage par ligne de cartographie. Le premier passage est en mode contact et le profil de la ligne est enregistré et sauvegardé par le système d'acquisition. Pour le deuxième passage, la pointe suit le profil précédemment enregistré mais à une distance de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon. Cette distance est réglée par l'opérateur. Le faisceau laser d'ablation a été synchronisé avec l'activité de la pointe. Le faisceau laser éclaire la pointe uniquement lors du deuxième passage, c'est-à-dire uniquement lorsque la pointe n'est pas en contact avec l'échantillon. Le schéma de la figure II-11 illustre la synchronisation du laser d'ablation Nd:YAG avec l'activité de la pointe en mode Résiscope.

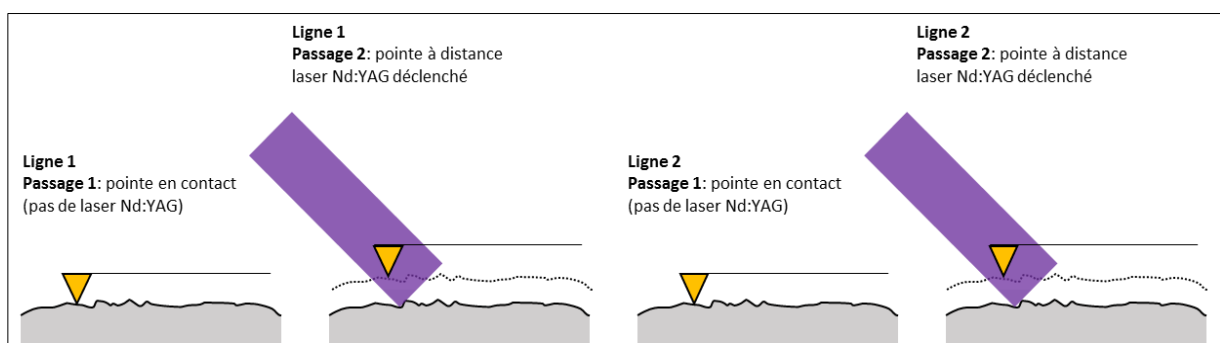


Figure II-11 : Synchronisation du laser d'ablation avec la pointe lors des essais d'ablation (mode Résiscope).

II.5 Méthodologie expérimentale

Avant chaque expérience, la fluence du laser éclairant la pointe est fixée à une valeur inférieure au seuil d'ablation des matériaux d'intérêt. Notre but étant de s'assurer que l'ablation est due à la combinaison pointe-laser (champ proche) et non au laser lui-même (ablation classique). Malgré la faible rugosité de surface (< 10 nm) des échantillons testés, le repérage d'un cratère à tir unique de diamètre nanométrique est délicat. L'approche adoptée consiste à balayer une zone d'une surface de quelques μm de côté (exemple $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, figure II-12). Durant le balayage et par synchronisation du laser avec le mode Résiscopie de l'AFM, le laser est délivré uniquement lorsque la pointe est au-dessus de la surface (distance pointe-échantillon de quelques nm). Ainsi, quand l'ablation a lieu, toute la surface de la cartographie est ablatée et présente un ensemble de petits cratères les uns à côté des autres avec une distribution en fonction de la fréquence du laser et de la vitesse de balayage de la pointe. Suite à l'ablation, la surface ablatée est imagée par l'AFM en mode contact (surface plus grande de la zone ablatée, II-12) afin de visualiser les détails nanométriques.

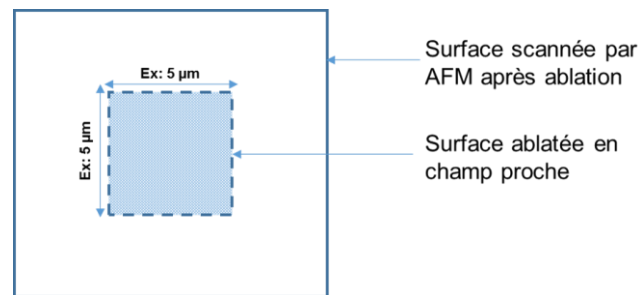


Figure II-12 : *Approche expérimentale de l'ablation laser en champ proche*

Une approche similaire a été utilisée afin d'étudier l'évolution des dimensions des cratères en fonction de nombre de tirs. Par conception, la pointe de l'AFM ne peut pas être statique au-dessus de la surface de l'échantillon. Pour cumuler des tirs sur une même position, la même approche est utilisée sauf que dans ce cas la pointe balaye une surface de $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ (la taille de la cartographie est beaucoup plus petite que la taille de la pointe). Dans ces conditions, la position de la pointe peut être considérée, comme fixe (figure II-13).

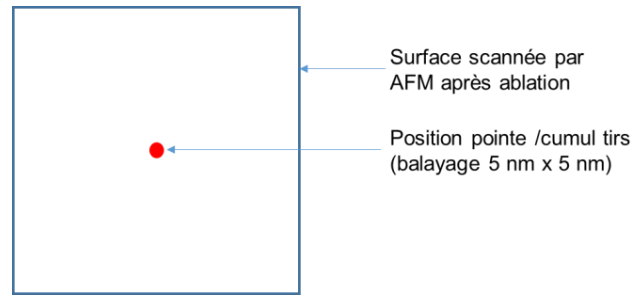


Figure II-13 : Approche expérimentale pour le cumul de tirs par ablation en champ proche

Avant ablation, l'échantillon a été indenté mécaniquement à l'aide d'un microduromètre (Stuers, DuraScan). Par l'intermédiaire d'un pénétrateur de forme pyramidale, cet appareil permet d'exercer une force constante, pendant un temps donné, sur la surface d'un échantillon. L'empreinte pyramidale laissée par le pénétrateur dans l'échantillon permet de déterminer la dureté de l'échantillon. Nous avons utilisé cette technique pour former des zones, faciles à repérer, dans lesquelles les essais d'ablation se dérouleront. Un exemple d'indentation de la surface des échantillons est montré figure II-14.

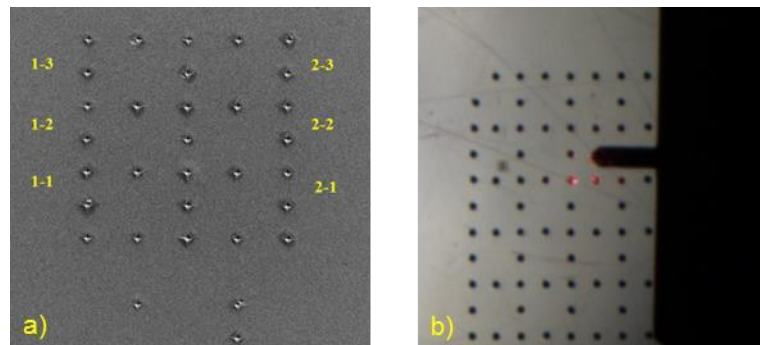


Figure II-14 : Exemple d'indentation de surface
a) image MEB et b) position de la pointe vue par la caméra de l'AFM

Après ablation, les zones affectées et les cratères obtenus, ont été étudiés par l'AFM et par un microscope électronique à balayage (JSM-7000F, Jeol). Le MEB permet d'apporter un complément d'informations à l'AFM : une imagerie de surface plus large (de quelque mm) par imagerie en mode électrons secondaires, un contraste chimique par imagerie d'électrons rétrodiffusés et enfin une information de la composition élémentaire de l'échantillon par émission des photons X à l'aide d'un détecteur EDX (cf. chapitre I, partie III.2.5).

Conclusion

Dans ce chapitre, les différents instruments (laser, microscope à force atomique et ICPMS) ont été présentés. Afin d'éclairer la pointe de l'AFM, placée à quelques nm de la surface de l'échantillon par le laser, le montage expérimental adopté a été également détaillé. Le contrôle de la distance pointe échantillon étant difficile en mode résonant, un mode de fonctionnement spécifique de notre modèle AFM a été utilisé : le mode résiscope. Il s'agit d'un mode à double passage par ligne de cartographie. Le premier passage est en contact et le profil de la ligne est enregistré et sauvegardé par le système d'acquisition. Lors du deuxième passage, la pointe suit le profil précédemment enregistré mais à une distance de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon. La pointe a été éclairée uniquement lors du deuxième passage lorsqu'elle est maintenue à une certaine distance de l'échantillon. Ensuite, la méthodologie expérimentale adoptée pour les essais de l'ablation laser en champ proche a été abordée.

La configuration expérimentale développée permettra la mise en évidence de cette technique d'ablation à l'échelle nanométrique et la réalisation d'une étude multiparamétrique approfondie, qui seront discutées dans les chapitres qui suivent.

Références Bibliographiques

- [1] PAUCOT H., POTIN-GAUTIER M. ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, *Techniques de l'ingénieur*, 2010, P 2 720v2 - 1 – P 2 720v2 – 12.
- [2] LU Y.F., MAI Z.H., CHIM W.K. Electromagnetic Calculations of the Near Field of a Tip under Polarized Laser Irradiation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38, p. 5910-5915.
- [3] NOVOTNY L., STRANICK S.J. Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2006, 57, p. 303-313.
- [4] BECKER J.S., GORBUNOFF A., ZORIY M.V., IZMER A., KAYSER M. Evidence of near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (NF-LA-ICP-MS) at nanometer scale for elemental and isotopic analysis on gels and biological samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, p. 19-25.
- [5] ZORIY M.V., KAYSER M., BECKER J.S. Possibility of nano-local element analysis by near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): New experimental arrangement and first application, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 273, p. 151-155.
- [6] ZORIY M.V., MAYER D., BECKER J.S. Metal imaging on surface of micro-and nanoelectronic devices by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and possibility to measure at nanometer range. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2009, 20, p. 883-890.
- [7] CHIMMALGI A., CHOI T.Y., GRIGOROPOULOS C.P., KOMVOPOULOS K. Femtosecond laser apertureless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy, *Applied Physics Letters*, 2003, 82, p. 1146-1148.
- [8] STÖCKLE R., SETZ P., DECKERT V., LIPPERT T., WOKAUN A., ZENOBI R. Pressure Laser Ablation-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2001, 73, p. 1399-1402.
- [9] ATANASOV P.A., NEDYALKOV N.N., SAKAI T., OBARA M. Localization of the electromagnetic field in the vicinity of gold nanoparticles: Surface modification of different substrates. *Applied Surface Science*, 2007, 254, p.794-798.
- [10] ROBITAILLE, A., Mécanismes d'ablation du silicium par laser ultrarapide amplifié par des nanostructures plasmoniques. Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées. Ecole Polytechnique de Montréal, 2009, 109 pages.
- [11] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition, Editor-in-Chief: W. M. Haynes, 2016-2017.

Chapitre III : Modélisation de l'ablation laser en champ proche

I.	Amplification du champ électrique du laser par une pointe.....	97
I.1	Influence de la nature de la pointe	100
I.2	Influence de la nature du substrat	102
I.3	Influence de la longueur d'onde	103
II.	Modélisation de la température du chauffage laser.....	104
II.1	Distribution temporelle de la température de chauffage laser.....	106
II.2	Distribution radiale de la température de chauffage laser	107
II.3	Distribution en profondeur de la température de chauffage laser	109
II.4	Influence de la durée d'impulsion sur la distribution de température de chauffage en champ proche	110
II.5	Influence du coefficient d'absorption des matériaux sur la distribution de température de chauffage en champ proche.....	111
	Conclusion	114
	Références bibliographiques.....	115

Chapitre III : Modélisation de l'ablation laser en champ proche

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre sur l'état de l'art, différents phénomènes physiques sont à l'origine de l'ablation laser en champ proche en « apertureless mode » ou à effet de pointe (*cf. chapitre I, partie IV.3.1*). Parmi ces phénomènes, nous pouvons citer : l'amplification du champ électrique par résonance de plasmons de surface, le "lightning rod effect", l'effet de pointe chaude, l'effet mécanique, etc... Ces phénomènes ont été abordés dans la littérature à l'aide de codes numériques de modélisation afin de comprendre la part de ces phénomènes sur les mécanismes mis en jeu.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux codes numériques développés au laboratoire en collaboration avec le Pr. Sergey V. Fomichev de l'Institut Kurchatov (Moscou, Russie). Ces codes permettent d'étudier deux phénomènes physiques différents aux alentours de la pointe : l'amplification du champ électrique du laser en champ proche et l'effet de chauffage induit par le laser. Ce chapitre sera consacré à la présentation de ces deux codes ainsi qu'aux résultats obtenus durant l'interaction laser-matière classique et en champ proche.

I. Amplification du champ électrique du laser par une pointe

Le schéma d'un système d'ablation laser en champ proche par effet de pointe est présenté figure III-1 : éclairée par un faisceau laser, une pointe de rayon de courbure R_c de 100 nm est maintenue à quelques nm (5 à 30 nm) de la surface de l'échantillon.

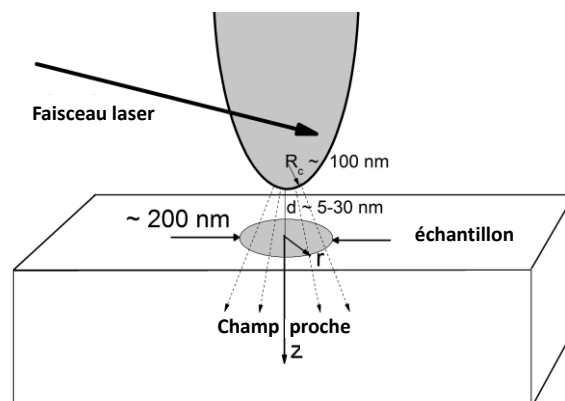


Figure III-1 : Configuration de l'ablation laser en champ proche par effet de pointe.

Dans le modèle, la pointe est considérée de forme ellipsoïdale avec deux demi-axes a et b . La figure III-2 présente deux schémas, l'un pour une pointe sans revêtement (pointe en silicium

ou pointe en diamant) et l'autre pour une pointe avec revêtement (pointe silicium ayant un revêtement de diamant), permettant la création de l'effet d'amplification du champ électrique du laser.

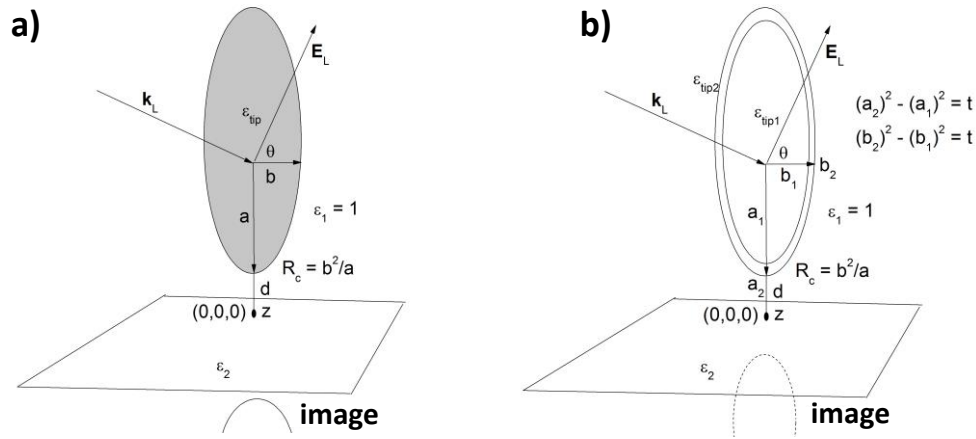


Figure III-2 : Schémas d'une pointe AFM à forme ellipsoïde maintenue à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon : a) pointe sans revêtement ; b) pointe ayant un revêtement d'épaisseur e avec ϵ_1 : constante diélectrique de l'air, ϵ_{tip} : constante diélectrique de la pointe, R_c : rayon de courbure de la pointe (nm), d : distance pointe-échantillon (nm), a : rayon du grand axe de la pointe (nm), b : rayon du petit axe de la pointe (nm).

Dans le cas d'une pointe avec revêtement, nous distinguons deux rayons pour chaque demi-axe (a_1 et a_2) et (b_1 et b_2) tel que $a_2 = a_1 + e$ et $b_2 = b_1 + e$. L'épaisseur $e^{(*)}$ est calculée à partir du paramètre t avec $t = \eta \times b_2^2 = (a_2)^2 - (a_1)^2 = (b_2)^2 - (b_1)^2$. Les deux paramètres t et η , sont des paramètres arbitraires intégrés dans le code permettant l'estimation de l'épaisseur de la couche de revêtement. Si $\eta = 0$, c'est le cas d'une pointe sans revêtement de diamant et si $\eta = 1$, la pointe est entièrement en diamant.

Avec une approche électrostatique et en considérant l'image d'un dipôle créée par un échantillon conducteur que l'on peut assimiler à un miroir, il a été trouvé que la distribution de la source de chauffage par le champ proche est proportionnelle au coefficient d'absorption du matériau, à l'irradiance laser et au facteur d'amplification de l'intensité électrique du laser [1].

^(*) **Exemple de calcul de l'épaisseur e :**

Considérons une pointe revêtue de diamant : $R_c = 100$ nm et $a_2/b_2 = 6$ donc $a_2 = 6 b_2$.

$R_c = b_2^2/a_2 = b_2/6$ alors $b_2 = 600$ nm et $a_2 = 3600$ nm = $3,6 \mu\text{m}$.

$t = \eta \times b_2^2$ pour une valeur $\eta = 0,3$ nous avons $t = 108\,000$ nm² = $0,108 \mu\text{m}^2$.

$a_1 = ((a_2)^2 - t)^{1/2} = 3585$ nm = $3,5 \mu\text{m}$ donc l'épaisseur e de diamant est d'environ 15 nm.

La distribution spatiale de la source de chauffage $Q(t, x, y, z)$ peut être décrite par l'équation (1) suivante :

$$Q(t, x, y, z) = \alpha_2 n_2 I_L(t) F_{SP}(x, y, z) \equiv \alpha_2 n_2 I_L(t) \hat{F}_{SP}(x, y, z) F_{SP}(0,0,0) \quad (1)$$

et

$$Q(t, x, y, z) = \alpha_2 n_2 \frac{c |\vec{E}|^2}{8\pi} \quad (2) \quad |E_x|^2 + |E_y|^2 + |E_z|^2 = E_L^2 F_{SP}(x, y, z) \quad (3)$$

Avec α_2 : coefficient d'absorption du matériau (μm^{-1}),

n_2 : indice de réfraction du matériau,

I_L : irradiance du laser (W/cm^2)

c : vitesse de la lumière (3×10^8 m/s)

E^2 : amplitude champ proche (V/m)

$F_{SP}(x, y, z)$: distribution spatiale de l'intensité du champ proche en tout point du matériau,

$F_{SP}(0, 0, 0)$: facteur d'amplification de l'intensité électrique du laser par effet de champ proche à la surface du matériau (au-dessous de la pointe).

Dans le cadre de notre travail, en se basant sur cette approche électrostatique, un premier code numérique de modélisation a été utilisé. Ce code permet l'étude de l'amplification du champ électrique du laser dans l'échantillon pendant l'ablation laser en champ proche. La distribution spatiale du champ proche en tout point d'un échantillon d'or $F_{SP}(x, y, z)$ est présentée figure III-3.

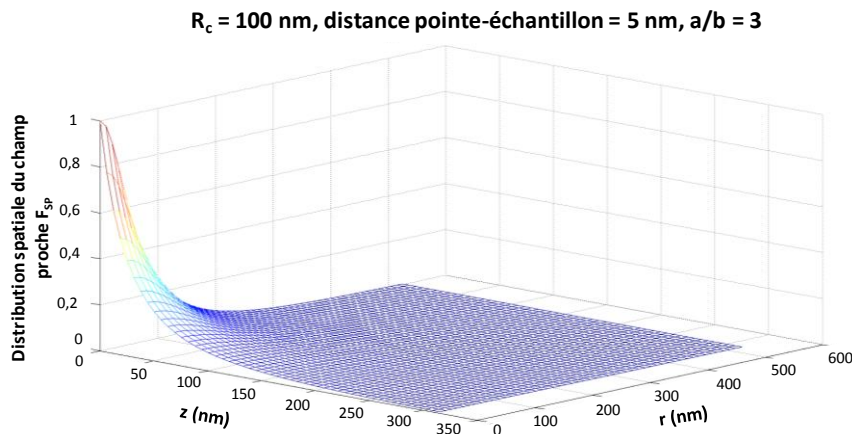


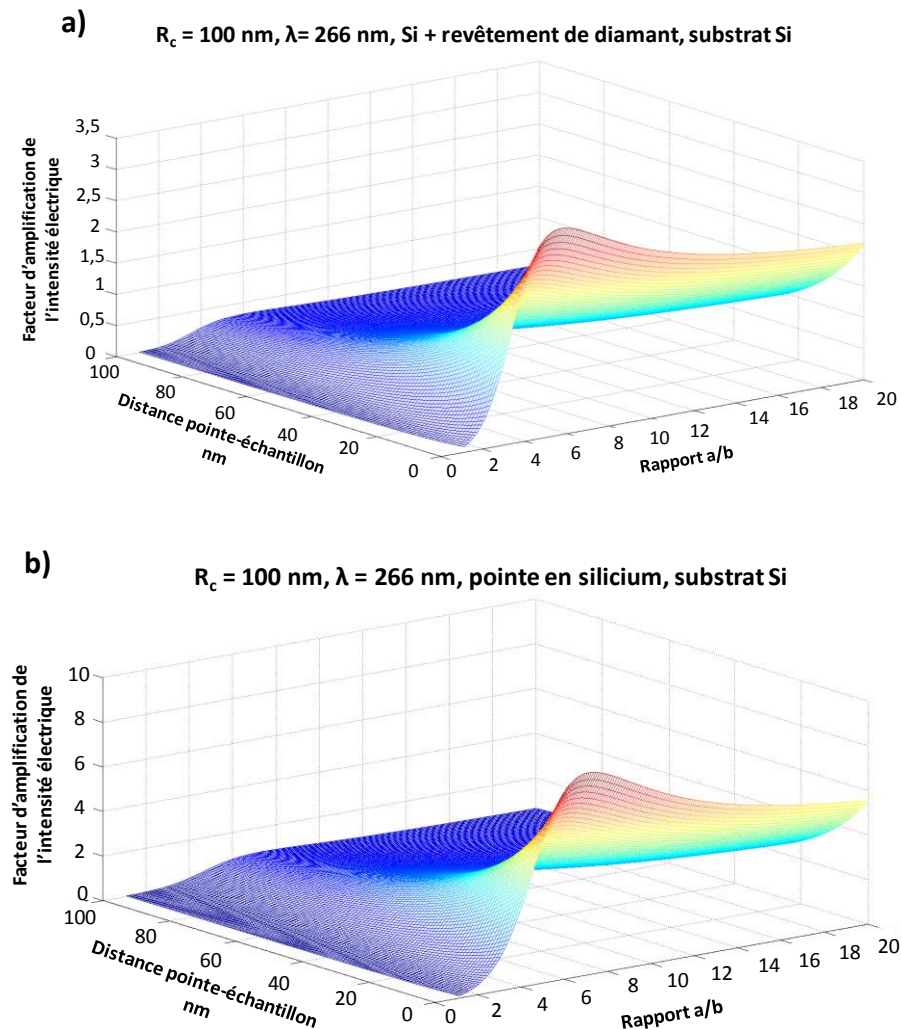
Figure III-3 : Distribution spatiale normalisée du champ proche (E^2) créé par une pointe de rayon de courbure de $R_c = 100$ nm, latéralement (en r) et en profondeur z pour $\tau = 4$ ns. Avec $r = \sqrt{(x^2 + y^2)}$ (cf. figure III.1).

Nous pouvons remarquer que l'intensité du champ proche diminue rapidement en latéral et en profondeur. À la surface de l'échantillon d'or ($z = 0$), le rayon à mi-hauteur de la distribution du champ proche crée par une pointe de rayon de courbure de 100 nm, est d'environ 50 nm.

Une approche multiparamétrique a été menée afin de comprendre l'influence des paramètres opératoires sur cette amplification assurée par effet de pointe. Les essais de calcul ont été réalisés pour un seul tir laser à une fluence de 100 mJ/cm².

I.1 Influence de la nature de la pointe

La nature de la pointe est l'un des paramètres essentiels affectant l'amplification du champ électrique en champ proche par effet de pointe. L'influence de la nature de la pointe sur l'amplification calculée par le code de modélisation est montrée figure III-4.



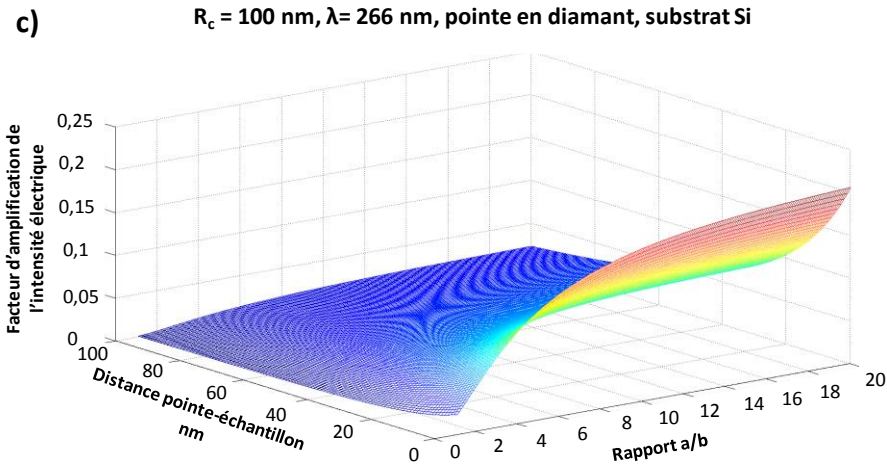


Figure III-4 : Influence de la nature de pointe sur l'amplification de champ électrique du laser en ablation en champ proche a) pointe en silicium revêtue de diamant conducteur ($\eta = 0,3$) ; b) pointe en silicium sans revêtement ($\eta = 0$) ; c) pointe diamant conducteur ($\eta = 1$).

Sur un substrat de silicium, pour une pointe de rayon de courbure de l'ordre de 100 nm et pour une distance pointe-échantillon inférieure à 10 nm, l'amplification de l'intensité électrique du laser est d'un facteur 3 avec la pointe en silicium revêtue de diamant dopée au bore. L'amplification est plus importante pour une pointe entièrement en silicium (facteur 6 environ) alors qu'avec une pointe entièrement en diamant et pour le même substrat, il n'y a pas d'amplification du champ électrique.

Comme nous l'avons déjà présenté dans la partie Instrumentation (*cf. chapitre II, partie II.2*), différents types de pointes ont été utilisés dans ce travail notamment des pointes en silicium (rayon de courbure $< 10 \text{ nm}$) et des pointes en silicium revêtue de diamant conducteur (rayon de courbure entre 100 et 150 nm). Il est intéressant de vérifier en pratique l'influence non seulement de la nature de la pointe mais aussi de son diamètre sur les dimensions des cratères obtenus.

De même, nous pouvons remarquer que la distance pointe-échantillon et le rapport a/b influencent le facteur d'amplification du champ électrique. Une pointe plus proche à la surface de l'échantillon (distance inférieure à 10 nm) amplifie davantage le champ électrique du laser. Aucune amplification n'est observée pour une distance pointe-échantillon supérieure à 50 nm. Le rapport a/b caractérise l'aspect de la forme de la pointe. L'amplification du champ électrique est plus importante pour un rapport a/b plus grand. Cela indique qu'une pointe plus fine favorise l'amplification du champ électrique. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montre que la région du champ proche est limitée à quelques nm de la

surface de l'échantillon, que l'amplification du champ électrique augmente avec une pointe plus fine, et décroît rapidement lorsque la pointe s'éloigne de la surface de l'échantillon [2].

I.2 Influence de la nature du substrat

La nature du substrat, notamment son caractère conducteur, présente aussi un effet sur l'amplification du champ électrique du laser. Les résultats sont présentés figure III-5. La pointe utilisée pour le calcul de ces données est une pointe silicium revêtue de diamant (avec $\eta = 0,3$).

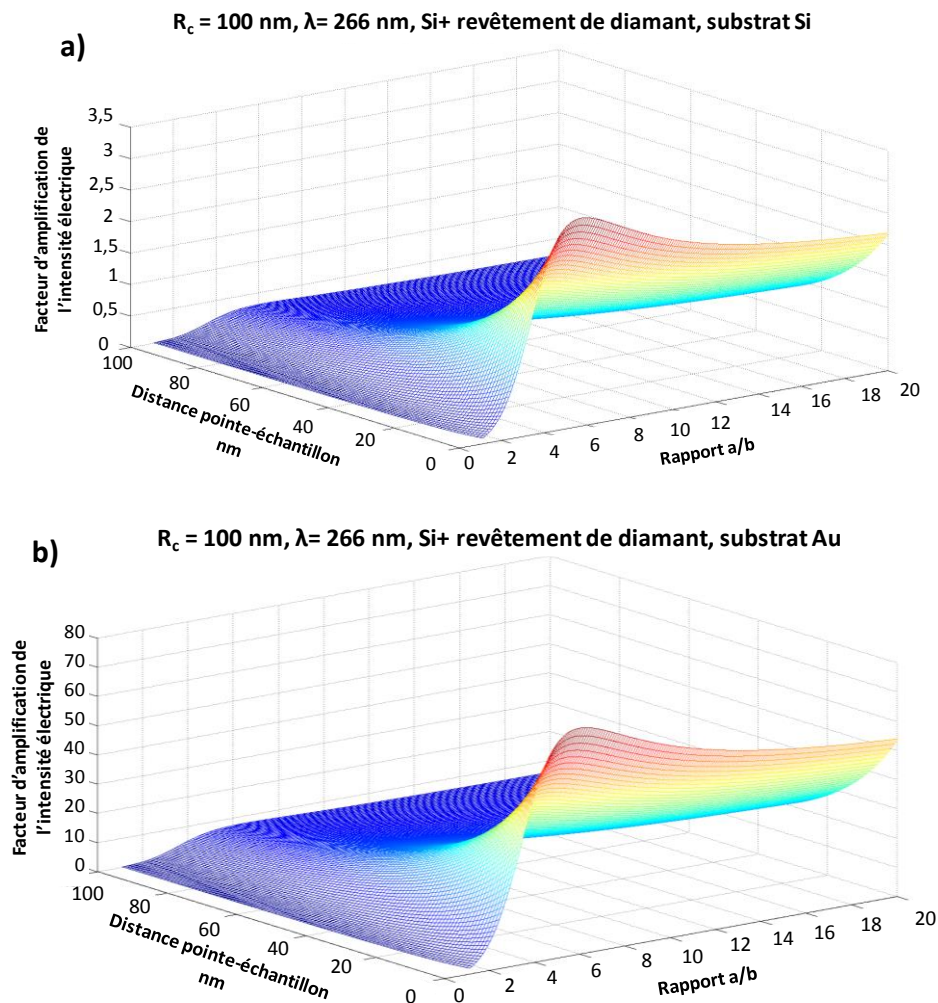


Figure III-5 : Influence de la nature du substrat sur l'amplification de champ électrique du laser en ablation en champ proche a) cas d'un substrat de silicium; b) cas d'un substrat d'or.

En conservant constants tous les paramètres expérimentaux (nature et dimensions de la pointe, distance pointe-échantillon, fluence laser...) et en ne modifiant que les propriétés physico-chimiques de l'échantillon, un effet significatif sur l'amplification du champ électrique est observé. L'échantillon d'or favorise davantage l'amplification du champ électrique du laser

(facteur 60) par rapport au silicium (facteur 3). Ce résultat est en accord avec la littérature [2,3] et est lié au caractère conducteur de l'échantillon favorisant l'amplification du champ électrique.

I.3 Influence de la longueur d'onde

L'influence de longueur d'onde avec un échantillon de silicium sur l'amplification du champ électrique est présenté figure III-6.

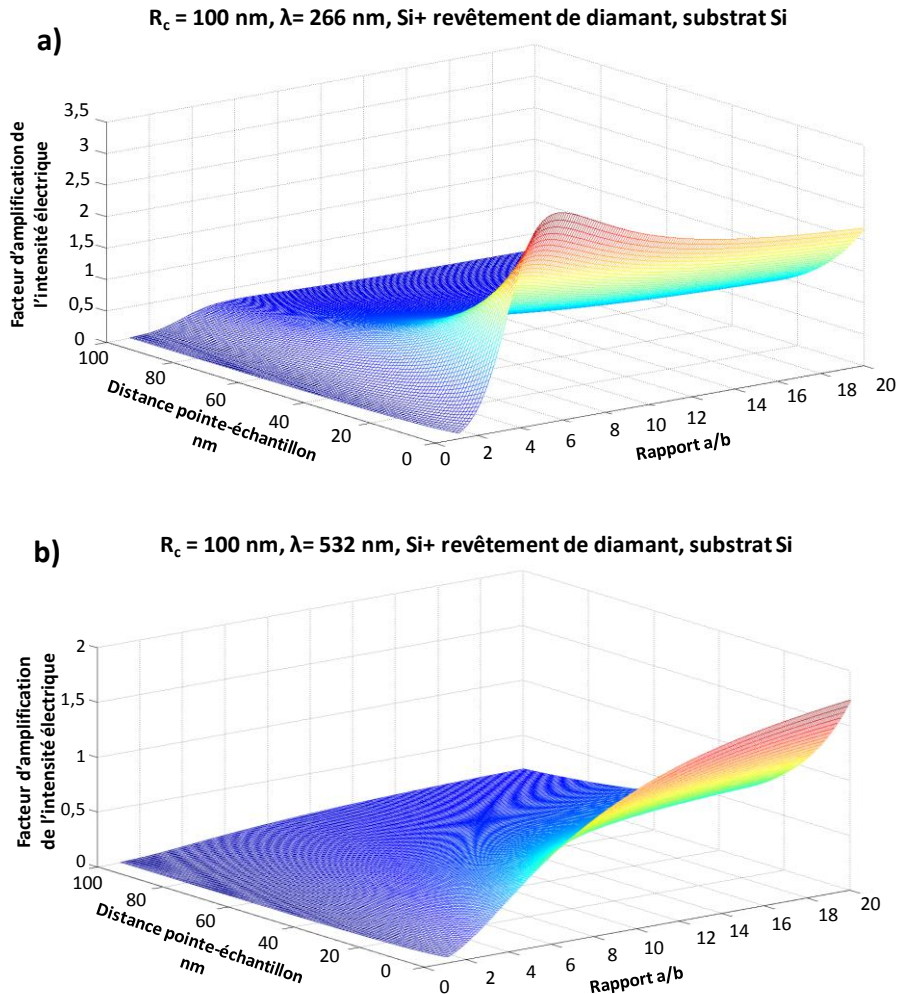


Figure III-6 : Influence de la longueur d'onde sur l'amplification de champ électrique du laser en ablation en champ proche sur un substrat de silicium : a) $\lambda = 266 \text{ nm}$ b) $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Pour l'échantillon de silicium, l'amplification du champ électrique du laser est légèrement plus importante à $\lambda = 266 \text{ nm}$ (facteur 3) par rapport à $\lambda = 532 \text{ nm}$ (facteur 2). Le rapport des facteurs d'amplification entre les longueurs d'onde $F_{\text{Si}}(0, 0, 0)_{266 \text{ nm}} / F_{\text{Si}}(0, 0, 0)_{532 \text{ nm}}$ est d'environ 1,5.

Sur l'échantillon d'or, l'amplification de champ électrique a également été plus importante à $\lambda = 266 \text{ nm}$ qu'à $\lambda = 532 \text{ nm}$ avec un rapport de facteurs d'amplification $F_{\text{Au}}(0, 0, 0)_{266 \text{ nm}} / F_{\text{Au}}(0, 0, 0)_{532 \text{ nm}} = 3$.

Les premiers résultats semblent indiquer que l'amplification du champ électrique du laser dépend principalement de la nature de l'échantillon, de la longueur d'onde du laser et de la nature de la pointe. L'étude de cette amplification est toujours en cours de développement afin d'étudier l'influence de l'ensemble des paramètres expérimentaux (nature d'échantillon, durée d'impulsion laser, fluence laser...) sur l'efficacité de l'ablation laser. Ce code pourrait ensuite être utilisé comme un outil prédictif utilisant l'influence de différents paramètres en fonction du matériau à analyser et pourrait aider à la compréhension des phénomènes physiques à l'origine de l'effet de champ proche.

Cependant, comme nous l'avons montré avec l'équation (1), la distribution spatiale de la source de chauffage $Q(t, x, y, z)$ dans les conditions de champ proche dépend également du coefficient d'absorption du matériau. Afin de compléter les données obtenues par ce code et d'étudier l'influence du coefficient d'absorption, nous détaillons, dans la partie suivante, le deuxième code utilisé. Ce dernier permet la modélisation du chauffage du laser en ablation classique et en champ proche.

II. Modélisation de la température du chauffage laser

D'une façon générale, pour le chauffage d'un échantillon métallique par un laser femtoseconde, nous utilisons un modèle à deux températures [4]. En raison de la durée d'impulsion du laser, plus courte que le temps de relaxation électrons-réseau (typiquement de 10 ps pour les métaux), deux températures sont à prendre en compte : la température électronique (T_e) et la température ionique (T_i) ou la température du réseau. Pour les métaux (ou les échantillons solides à forte absorption), ces températures peuvent être décrites par les équations :

$$c_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \text{div}(k_e(T_e) \nabla T_e) - \beta(T_e - T_i) + Q(t, r, z) \quad (4)$$

$$c_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \text{div}(k_i(T_i) \nabla T_i) + \beta(T_e - T_i) \quad (5)$$

avec les conditions aux limites :

$$\left. \frac{\partial T_e(t, r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \left. \frac{\partial T_i(t, r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

C_e , C_i , K_e et k_i , sont respectivement la capacité calorifique des ions, la capacité calorifique des électrons, la conductivité thermique des ions et des électrons. β exprime le taux d'échange de chaleur entre les électrons et les ions d'un métal et $Q(t, r, z)$ est la distribution spatiale de la source de chauffage.

Dans le cas de l'ablation laser en mode nanoseconde, la durée d'impulsion étant plus longue que le temps de relaxation électrons-réseau, la chaleur du système électronique est relaxée dans le réseau. Dans ce cas, nous parlons dans ce cas du modèle à une température pour lequel $T_i = T_e$.

L'équation thermique du chauffage est :

$$c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k(T) \nabla T) + Q(t, r, z) \quad (6)$$

Avec la condition limite :

$$\left. \frac{\partial T(t, r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

et C : capacité calorifique de l'échantillon (J/g/K) ,

K : conductivité thermique de l'échantillon (W/m/K),

$Q(t, r, z)$: distribution spatiale de la source de chauffage.

La figure III-7 montre le schéma d'interaction laser-matière durant l'ablation laser nanoseconde classique. La distribution de la source de chauffage en tout point de la surface du matériau $Q(t, r, z)$ est :

$$Q(t, r, z) = (1 - R) \alpha I_L(t, r) e^{-\alpha z} \quad (7)$$

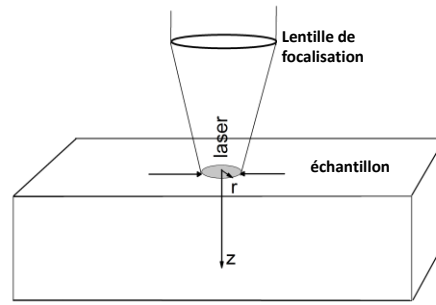


Figure III-7 : Chauffage du matériau par interaction faisceau laser-matière.

Avec R : coefficient de réflexion air/matériau,

α : coefficient d'absorption du matériau en (μm^{-1}),

I_L : irradiance laser (W/cm^2).

A partir des équations (6) et (7) de chauffage induit par laser sur la surface d'un matériau, un code de modélisation de la température de chauffage du laser a été développé dans notre service [5]. Ce code appelé "*Laser Ablation*" permet de décrire la distribution de la température du laser pendant et après l'impulsion laser dans l'échantillon en fonction du temps et des paramètres du matériau et du laser. A l'aide de ce code de modélisation nous avons étudié la distribution de la température de chauffage pour les conditions d'ablation laser classique et en champ proche.

II.1 Distribution temporelle de la température de chauffage laser

La figure III-8 présente la distribution de la température du chauffage laser en fonction du temps, $T(x, y, z, t) = f(t)$ avec $x = y = z = 0$ sur la surface de l'échantillon de silicium.

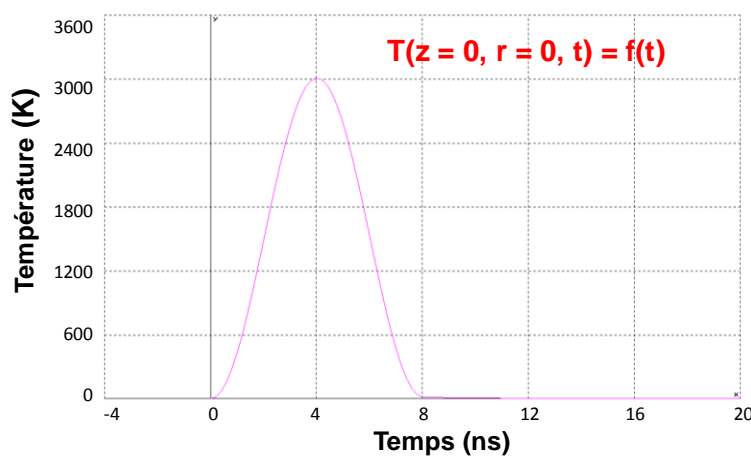


Figure III-8 : Distribution de la température du chauffage laser en fonction du temps sur un échantillon de silicium ($\lambda = 266 \text{ nm}$).

A $\lambda = 266$ nm, la température suit parfaitement l'évolution temporelle de la puissance laser approximée par ($\sim \sin^2(\pi t/2\tau)$). La température maximale de chauffage est atteinte après 4 ns, valeur qui correspond à la durée d'impulsion du laser utilisé dans nos mesures. Cette température est d'environ 3000 K pour une fluence de 100 J/cm² (faisceau gaussien de diamètre d'interaction de 20 nm). Dans la suite du document, les calculs ont été réalisés pour une valeur de $t = \tau = 4$ ns où la température est maximale.

II.2 Distribution radiale de la température de chauffage laser

Lors du chauffage par un faisceau laser, la zone chauffée du matériau est principalement déterminée par la longueur de diffusion thermique L_T reliée à la diffusivité thermique du matériau D_t et à la durée d'impulsion du laser τ .

$$L_T = \sqrt{4 \times D_t \times \tau} \quad (8)$$

Avec D_t : diffusivité thermique du matériau (cm²/s),

τ : durée d'impulsion du laser (ns).

Exemple : Pour l'or, la diffusivité $D_t = 1,3$ cm²/s [6]. Pour un laser de $\tau = 4$ ns, la longueur

de diffusion thermique est $L_T = \sqrt{4 \times 1,3 \times (4 \times 10^{-9})} = 1,44$ μ m.

Pour un laser de durée d'impulsion 4 ns, les longueurs de diffusion thermique L_T pour l'or, le tantale et le silicium sont respectivement égales à 1,4 μ m, 0,7 μ m et 1,2 μ m. Pour des telles valeurs de diffusion thermique, l'étendue de la zone de chauffage en surface, induite par le laser nanoseconde, est du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion thermique. Pour le vérifier, nous avons calculé, à l'aide de ce code, la distribution de la température du chauffage laser sur la surface de l'échantillon pour une zone d'interaction laser-matière de 1 μ m. Les résultats sont présentés figure III-9.

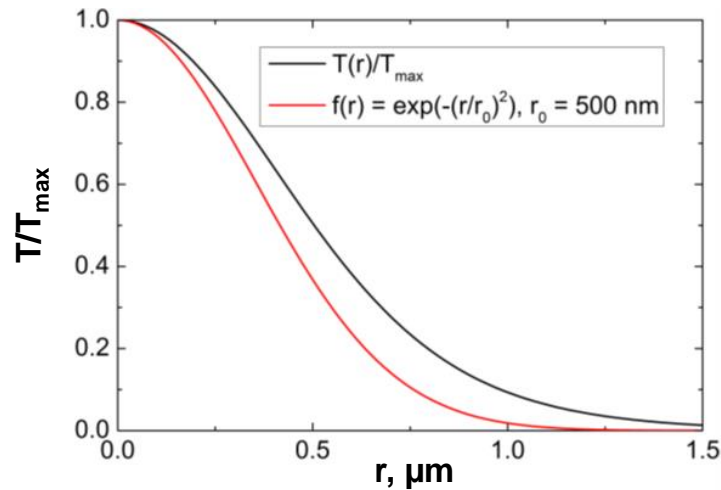


Figure III-9 : Distribution de la température du chauffage de laser sur un échantillon de silicium pour une tache d'interaction laser-matière de diamètre $1\ \mu\text{m}$ ($\lambda = 266\ \text{nm}$, $z = 0$, $t = \tau = 4\ \text{ns}$).

Les résultats présentés figure III-9 montrent que la température résultant d'une interaction faisceau laser-matière présente une distribution radiale d'un diamètre à mi-hauteur du même ordre de grandeur que la dimension de la tache d'interaction. La zone du chauffage induit par laser s'étend donc sur une zone de $1\ \mu\text{m}$ environ.

En ablation classique, en raison de la diffraction de la lumière, il est impossible de réduire la taille d'interaction laser-matière jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans les conditions d'ablation laser en champ proche, la taille du champ proche "éclairant" la surface par effet de pointe dépend du rayon de courbure de la pointe (typiquement entre 20 et 150 nm). Cependant, la taille réelle de la zone d'interaction n'est pas exactement connue. Pour comprendre l'effet de la diffusion thermique sur la zone chauffée par interaction en champ proche, il faut modéliser la distribution de la température à la surface de l'échantillon solide. A l'aide du code, la distribution de la température de chauffage pour une taille d'interaction laser-matière de quelques dizaines de nm (20 nm) est présentée figure III-10. Nous considérons que dans les conditions du champ proche nous avons une tache d'interaction réelle de cet ordre de grandeur.

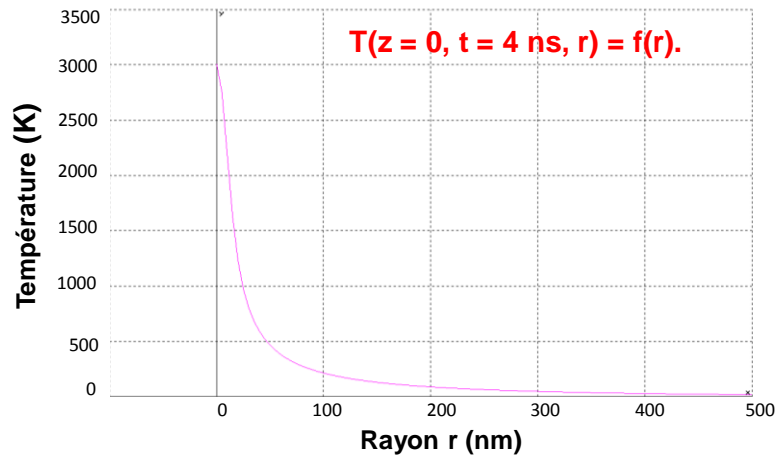


Figure III-10 : Distribution de la température du chauffage laser sur un échantillon de silicium en fonction de rayon en surface ($\lambda = 266 \text{ nm}$, $z = 0$, $t = \tau = 4 \text{ ns}$).

Nous remarquons que pour une zone d'interaction laser-matière très localisée, le chauffage de surface induit, par le même faisceau laser que précédemment et de durée d'impulsion 4 ns, est très localisé et le diamètre à mi-hauteur de la distribution de température est de l'ordre de 50 nm (figure III-10).

II.3 Distribution en profondeur de la température de chauffage laser

De même, nous avons testé la distribution de la température de chauffage du laser pour cette zone réduite d'interaction laser-matière en fonction de la profondeur z . Les résultats sont présentés figure III-11.

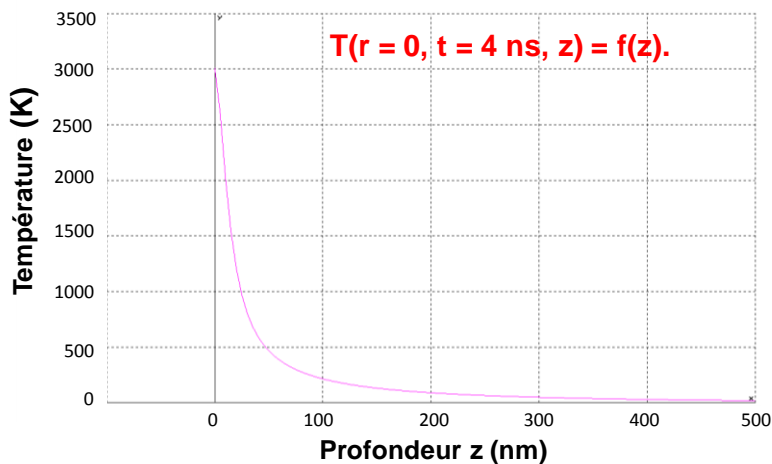


Figure III-11 : Distribution de la température du chauffage de laser sur un échantillon de silicium en fonction de la profondeur z ($\lambda = 266 \text{ nm}$, $r = 0$, $t = \tau = 4 \text{ ns}$).

Pour les mêmes conditions d'interaction, nous observons que le chauffage est également très localisé vis-à-vis de la profondeur de l'échantillon (figure III-11). La profondeur de la couche chauffée à mi-hauteur de la distribution de température est de l'ordre de 20 nm.

II.4 Influence de la durée d'impulsion sur la distribution de température de chauffage en champ proche

De ce qui précède, nous pouvons remarquer que dans des conditions d'ablation laser en champ proche, les dimensions de la zone de chauffage sont largement moins importantes que celles déterminées par la longueur de diffusion thermique des matériaux $L_T \approx 1 \mu\text{m}$. La longueur de diffusion thermique semble ne pas avoir d'effet sur la distribution de la température dans les conditions de champs proche. Afin de vérifier cela, l'influence de la durée d'impulsion du laser a été étudiée. Pour une même zone d'interaction laser-matière d'environ 20 nm, la distribution de la température du chauffage laser pour différentes durées d'impulsions est présentée figure III-12.

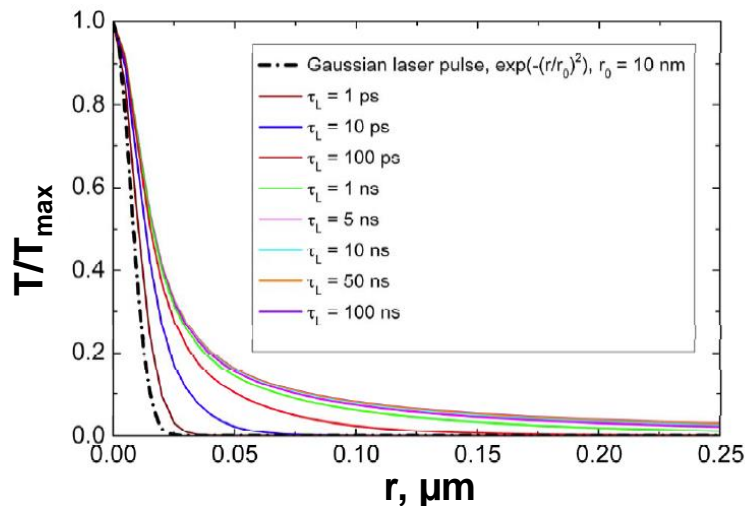


Figure III-12 : Distribution de la température du chauffage de laser sur un échantillon de silicium pour une tache d'interaction laser-matière de 20 nm en fonction de la durée d'impulsion du laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$, $z = 0$, $t = \tau = 4 \text{ ns}$).

En faisant varier la durée d'impulsion de 1 ps à 100 ns, la longueur de diffusion thermique L_T pour l'or par exemple, varie de 0,02 μm à 7 μm environ. Nous remarquons que dans les conditions d'interaction laser-matière très localisée, le chauffage du matériau reste localisé dans une région de quelques dizaines de nm, quelle que soit la durée d'impulsion du laser d'ablation. La durée d'impulsion n'a pas d'effet important sur la distribution de température.

Nous pouvons conclure en se basant sur ces résultats, que pour un laser nanoseconde, et avec une tache d'interaction laser $2r_0 > 1 \mu\text{m}$, le phénomène d'ablation dépend principalement de la diffusion thermique L_T qui, elle-même, est reliée à la durée d'impulsion du laser. Alors que lors d'une interaction laser sur une zone très locale ($2r_0 < 1 \mu\text{m}$), le chauffage de surface est très réduit non seulement en fonction du rayon sur la surface mais également en profondeur, ce qui peut donner naissance à des cratères de dimensions nanométriques quelle que soit la durée d'impulsion du laser. Les schémas correspondants à ces deux situations d'interaction sont présentés figure III-13.

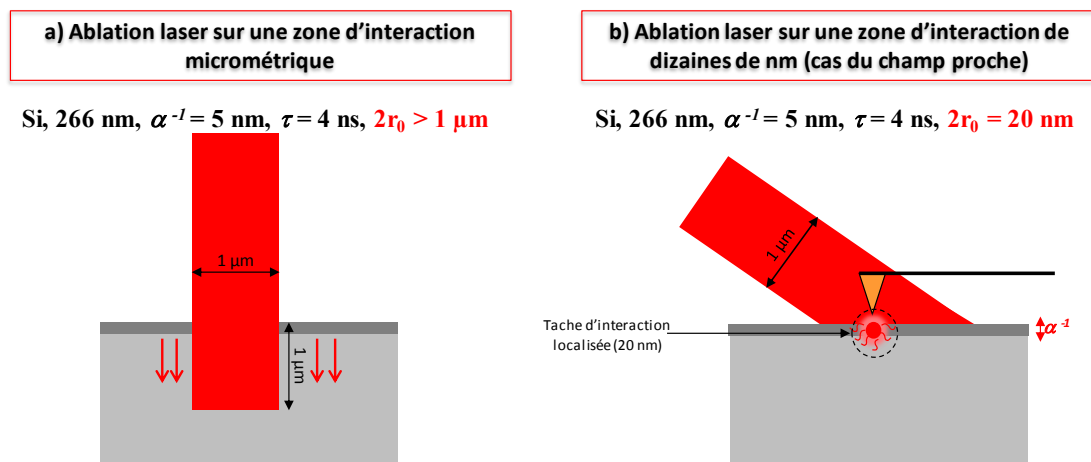


Figure III-13 : Schémas d'interaction laser-matière en a) zone d'interaction micrométrique; b) zone d'interaction sub-micrométrique (champ proche)

En se basant sur ces résultats du code, pour une tache d'interaction laser-matière micrométrique, nous concluons que le chauffage est dominé par une diffusion thermique unidimensionnelle reliée à la durée d'impulsion du laser (figure III-13-a). Dans le cas d'une ablation laser en champ proche (figure III-13-b), le chauffage semble être dominé par une diffusion thermique tridimensionnelle sans dépendance significative avec la durée d'impulsion du laser.

II.5 Influence du coefficient d'absorption des matériaux sur la distribution de température de chauffage en champ proche

D'après ces résultats, les dimensions des cratères en ablation laser en champ proche, devraient présenter d'une part, des diamètres définis par la taille de l'interaction laser-matière reliée au rayon de courbure de la pointe et d'autre part, des profondeurs reliées au coefficient

d'absorption de chacun de ces matériaux. Nous reprenons dans le tableau III-1, les valeurs du coefficient d'absorption α de chacun des matériaux pour les deux longueurs d'onde.

Tableau III-1 : Coefficient d'absorption optique de chacun des matériaux en fonction de la longueur d'onde du laser.

Matériau	Coefficient d'absorption α (μm^{-1})	
	266	532
Au	~ 78	~ 50
Ta	~ 94	~ 44
Si	~ 209	~ 1

Les deux métaux (or, tantale) ont des coefficients d'absorption du même ordre de grandeur pour les deux longueurs d'onde $\lambda = 266$ nm et $\lambda = 532$ nm. À 532 nm, seul le silicium présente une valeur de coefficient d'absorption largement différente de celle à 266 nm. D'après l'équation 7, la distribution de la source de chauffage $Q(t, r, z)$ est proportionnelle au coefficient d'absorption α du matériau ($Q(t, r, z) = (1-R) \alpha I_L(t, r)e^{-\alpha z}$). La différence de la valeur du coefficient d'absorption du silicium engendre un chauffage beaucoup plus important à 266 nm qu'à 532 nm. Pour le silicium, même si l'amplification du champ électrique du laser par la pointe varie peu pour les deux longueurs d'onde, la différence de coefficient d'absorption α peut être à l'origine d'une efficacité d'ablation laser en champ proche moins importante à 532 nm.

En se basant sur l'équation (1) de la distribution spatiale de la source de chauffage et sur les résultats obtenus par les deux codes de modélisation, nous pouvons déduire qu'il y a deux effets qui interviennent durant l'ablation laser en champ proche : un effet d'amplification de l'intensité électrique du laser et un effet de chauffage local relié au coefficient d'absorption α des matériaux testés. Les résultats de ces deux effets sont complémentaires et présentent une influence directe sur l'efficacité d'ablation. Nous reprenons dans le tableau III-2 un récapitulatif de l'influence des paramètres opératoires testés sur l'efficacité d'ablation laser en champ proche à l'aide des codes de modélisation.

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif de l'influence des paramètres opératoires testés sur l'ablation laser en champ proche.

	Paramètre	Variation du paramètre	Influence sur l'ablation laser en champ proche
Influence sur le facteur d'amplification du champ électrique du laser F (0, 0, 0)	distance pointe-échantillon	d varie entre 1 et 100 nm	F (0, 0,0) augmente lorsque d diminue.
	nature de la pointe	silicium pur / silicium + couche diamant/ diamant pur	F (0, 0,0) : si pur > Si + couche diamant de 15 nm > diamant pur
	rapport a/b de la pointe	a/b varie entre 1 et 20	si a/b augmente, pointe plus fine, F (0, 0,0) plus important
	nature de l'échantillon	conducteur Au non conducteur Si	F (0, 0,0) _{Au} >> F (0, 0,0) _{Si} , un échantillon conducteur favorise l'amplification du champ électrique
	longueur d'onde	$\lambda = 266$ nm $\lambda = 532$ nm	Si : F(0,0,0) ₂₆₆ / F(0,0,0) ₅₃₂ = 2 Au : F(0,0,0) ₂₆₆ / F(0,0,0) ₅₃₂ = 3
Influence sur le chauffage induit par l'impulsion laser à la surface de l'échantillon	tache d'interaction laser-matière	$2r_0 > 1 \mu\text{m}$ cas de l'ablation classique	chauffage dépend de la longueur de diffusion thermique L_T unidimensionnelle (de l'ordre du μm) reliée à la durée d'impulsion du laser.
		très localisée $2r_0 \ll 1 \mu\text{m}$ cas du champ proche	chauffage localisé (quelques dizaines de nm) dépend du coefficient d'absorption du matériau α , pas d'effet important de la durée d'impulsion du laser.
	coefficient d'absorption α	Si (266 nm) = $209 \mu\text{m}^{-1}$ Si (532 nm) = $1 \mu\text{m}^{-1}$	si α augmente, l'efficacité du chauffage par le laser est moins importante, effet de l'ablation est moins important.

Conclusion

Un code de modélisation de l'amplification du champ électrique du laser a été développé dans notre laboratoire et appliqué dans le cadre des travaux de cette thèse. L'influence des paramètres comme la nature de la pointe, la distance pointe-échantillon, la conductivité de l'échantillon et la longueur d'onde sur le facteur d'amplification de l'intensité du champ électrique du laser a été montrée. D'autres paramètres sont à explorer comme la taille de la pointe, la durée d'impulsion du laser (avec un laser fs), la fluence laser, la longueur d'onde du laser (d'autres valeurs du domaine spectral), le nombre de tirs... afin d'identifier l'influence de chacun des paramètres opératoires sur l'efficacité de l'ablation laser.

Un deuxième code de modélisation a également été utilisé dans ce travail afin de compléter les résultats apportés par le premier code. Ce code permet de modéliser et de décrire la distribution de la température du chauffage induit par le laser pendant et après l'impulsion laser en fonction du temps et des propriétés des matériaux ablatés. Les premiers résultats montrent que l'ablation pour un faisceau laser de grand diamètre ($2r_0 > 1 \mu\text{m}$) dépend de la diffusion thermique des échantillons et de la durée d'impulsion du laser. Alors que, dans les conditions d'ablation laser en champ proche, où l'interaction laser-matière est très locale, l'ablation dépend du coefficient d'absorption du matériau (α). La zone chauffée est déterminée généralement par la dimension de la zone de champ proche et n'est pas reliée fortement à la longueur de diffusion thermique (L_T) ni à la durée de l'impulsion laser (τ).

L'intérêt de ces deux codes réside dans leur utilisation dans un premier temps, en tant qu'outils de validation des résultats expérimentaux et aussi en tant qu'outils de prédiction des paramètres influençant l'ablation laser en champ proche pour un échantillon donné et aboutissant à des cratères de dimension sub-micrométrique.

Le chapitre suivant traitera les essais expérimentaux réalisés ainsi que leurs interprétations en s'appuyant sur les résultats des codes et sur les données de la littérature.

Références bibliographiques

- [1] LANDAU L.D., LIFSHITZ E.M. Electrodynamics of continuous media, Course of theoretical physics, volume 8, 1960, Pergamon Press.
- [2] LU Y-F., MAI Z-H., CHIM W-K. Electromagnetic Calculations of the Near Field of a Tip under Polarized Laser Irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38, p. 5910-5915.
- [3] ATANASOV P.A., NEDYALKOV N.N., SAKAI T., OBARA M. Localization of the electromagnetic field in the vicinity of gold nanoparticles: Surface modification of different substrates. *Applied Surface Science*, 2007, 254, p.794-798.
- [4] FALCO, S.D. Interaction laser femtoseconde-métal: étude expérimentale des mécanismes d'ablation et de formation de nanoparticules, 2008, Thèse Université de la Méditerranée, d'Aix-Marseille II. 170 pages.
- [5] SEMEROK A., FOMICHEV S.V., WEULERSSE J-M., BRYGO F., THRO P-Y., GRISOLIA C. Heating and ablation of tokamak graphite by pulsed nanosecond Nd-YAG lasers. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101, p. 084916 - 1-10.
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition, Editor-in-Chief: W. M. Haynes, 2016-2017.

Chapitre IV : Caractérisation de l'ablation laser en champ proche

I. Estimation du seuil d'ablation des matériaux d'intérêt.....	119
II. Etude multiparamétrique de l'ablation laser en champ proche.....	120
II.1 Influence des paramètres de la pointe sur la résolution latérale.....	120
II.2 Influence de la fréquence du laser et de la vitesse de balayage de la pointe sur la distribution des cratères.....	123
II.3 Influence de la fluence du laser et de la distance pointe-échantillon sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée.....	125
II.3.1 Influence sur les dimensions de cratères.....	125
II.3.2 Influence sur la quantité de matière ablatée.....	128
II.4 Influence du nombre de tirs laser sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée.....	131
II.4.1 Influence sur les dimensions de cratères.....	132
II.4.2 Influence sur la quantité de matière ablatée.....	141
II.5 Influence de la longueur d'onde du laser.....	143
II.5.1 Echantillon d'or.....	144
II.5.2 Echantillon de tantale.....	146
II.5.3 Echantillon de silicium.....	147
II.5.5 Influence de la longueur d'onde sur la quantité de matière ablatée.....	152
Conclusion.....	153
Références bibliographiques.....	155

Chapitre IV : Caractérisation de l'ablation laser en champ proche

Comme précisé dans l'introduction, différentes étapes sont à réaliser afin d'atteindre l'objectif final qui est l'analyse sub-micrométrique d'échantillons solides. La première étape est de mettre en évidence la faisabilité de l'ablation laser en champ proche pour l'échantillonnage sub-micrométrique d'échantillons solides. Ensuite, une étape d'optimisation des paramètres expérimentaux est essentielle pour garantir la meilleure efficacité d'ablation. Cependant, comme l'ablation laser en champ proche dépend de nombreux paramètres : les paramètres du laser (fluence, longueur d'onde, durée d'impulsion...), les paramètres de la pointe de l'AFM (nature, dimensions, distance pointe-échantillon), les caractéristiques de l'échantillon cible (absorption, conductivité thermique, température de fusion...), une étude multiparamétrique a été réalisée permettant l'identification de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité de l'ablation laser en champ proche, sur les dimensions des cratères obtenus et également sur la quantité de matière disponible pour l'analyse par ICPMS.

Dans ce chapitre, les essais d'ablation laser en champ proche et les résultats obtenus sur des échantillons d'or, de tantale et de silicium sont présentés et discutés.

I. Estimation du seuil d'ablation des matériaux d'intérêt

Pour nous assurer que l'ablation est bien due à l'effet de champ proche et non à une ablation laser classique, nous devons utiliser une fluence laser inférieure au seuil d'ablation des matériaux d'intérêt. La fluence est l'énergie de l'impulsion laser par unité de surface et elle est exprimée en J/cm^2 .

Les seuils d'ablation de l'or, du silicium et du tantale ont été estimés par calcul pour deux longueurs d'onde du laser (266 et 532 nm). Sur chacun de ces matériaux, des cratères ont été formés par ablation classique et observés par microscopie optique. Le faisceau laser (diamètre environ 300 μm) irradie la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de 20 degrés (par rapport au plan de l'échantillon) afin de conserver la même configuration expérimentale que pour l'ablation en champ proche. Pour des valeurs élevées de fluence (de l'ordre de 1 J/cm^2), des cratères de forme elliptique et de dimensions de quelques centaines de μm ont été obtenus. Ensuite, en réduisant l'énergie du laser progressivement, le marquage de la surface de l'échantillon est de plus en plus ténu. Le seuil d'ablation a été estimé à la valeur

d'énergie par unité de surface pour laquelle aucune marque n'a été visible. Le tableau IV-1 résume les valeurs expérimentales des seuils d'ablation des trois matériaux aux deux longueurs d'onde du laser.

Tableau IV-1 : Estimation des seuils d'ablation des matériaux d'intérêt pour deux longueurs d'onde 266 et 532 nm

Seuil d'ablation (mJ/cm ²)			
Longueur d'onde	Au	Ta	Si
266 nm	~ 160	~ 430-450	~ 100
532 nm	~ 185-200	~ 500	~ 160-180

Les valeurs du seuil d'ablation sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [1-3]. Pour les expériences d'ablation en champ proche, les essais ont été réalisés en faisant varier la fluence du laser dans une gamme des valeurs allant de 20 à 100 mJ/cm², inférieures au seuil d'ablation de chacun des matériaux.

II. Etude multiparamétrique de l'ablation laser en champ proche

Lors de ce travail, une étude multiparamétrique a été réalisée afin d'identifier les conditions expérimentales adéquates pour l'ablation laser en champ proche. Les essais d'ablation laser ont été réalisés avec le laser Nd:YAG de durée d'impulsion 4 nanosecondes. Nous avons travaillé, dans un premier temps, dans le domaine spectral ultraviolet ($\lambda = 266$ nm). Dans la partie suivante, nous présentons les résultats de cette étude.

II.1 Influence des paramètres de la pointe sur la résolution latérale

Une pointe se caractérise par sa géométrie, sa nature et son rayon de courbure. Dans le but d'étudier l'influence de ces paramètres, différents types de pointes ont été testés : pointes en silicium (rayon de courbure < 10 nm), pointes en silicium revêtue d'or (rayon de courbure < 20 nm), pointes en silicium revêtue de platine (rayon de courbure < 30 nm) et pointes en silicium revêtue de diamant rendu conducteur par dopage au bore (rayon de courbure entre 100 à 150 nm). Après chaque essai d'ablation, des images de la topographie de l'échantillon ont été réalisées avec l'AFM en mode contact et avec le MEB afin de caractériser les cratères obtenus. Les cartographies AFM ont été exploitées avec le logiciel Gwyddion. Ce logiciel est un programme modulaire assurant la visualisation et l'analyse des données de microscopie à sonde locale.

Comme déjà décrit dans la partie II.5 du chapitre II, l'approche expérimentale adoptée pour la caractérisation des cratères consiste à balayer pendant l'ablation laser une surface de quelques μm de côté et ensuite à imager par l'AFM et le MEB une zone plus large que la zone d'ablation. Les échantillons testés ont été polis afin de réduire au maximum les défauts de surface. Des rugosités de l'ordre de 5 nm ont été obtenues pour l'or et le silicium (par polissage classique suivi d'un polissage ionique). Seul le tantale présentait une rugosité de l'ordre de 20 à 30 nm; ce matériau étant sous forme d'un feuillard que nous avons collé sur une pastille, son polissage est délicat d'où sa rugosité plus importante. En raison de cette rugosité de l'échantillon de tantale, les essais pour une seule impulsion laser ont été réalisés uniquement sur l'or et le silicium. Il est nécessaire de noter, qu'avant chaque essai d'ablation, des cartographies de la topographie de surface ont été réalisées afin de prendre en considération les défauts de surface qui restent après polissage.

Durant les essais d'ablation laser avec une seule impulsion, une modification de surface a été mise en évidence uniquement avec la pointe en silicium revêtue de diamant conducteur. Aucune ablation ni modification de surface n'a été observée avec les autres pointes testées : pointe en silicium, pointe en silicium revêtue d'or et pointe en silicium revêtue de platine. Cependant, ces pointes présentent des rayons de courbure largement plus petits que celui de la pointe en silicium revêtue de diamant conducteur. Dans la littérature [4,5], il a été montré qu'une pointe conductrice assure une amplification plus importante du champ électrique à son extrémité que les pointes diélectriques. Dans nos conditions d'ablation, il a été montré, avec le premier code de modélisation utilisé (*cf. chapitre III, partie I.1*), que la pointe entièrement en silicium assure une amplification de l'énergie électrique du laser plus importante (facteur environ 6) que la pointe en silicium revêtue de diamant (facteur 3). Il est possible qu'une ablation ait eu lieu avec les autres pointes testées notamment avec celle en silicium mais compte tenu du rayon de courbure de cette pointe (< 10 nm), les cratères obtenus ont été trop petits pour être observables avec nos moyens d'investigation. Dans le commerce, nous ne trouvons pas de pointes en silicium (ou nitrure de silicium) de rayon de courbure d'environ 100 nm. La topographie de la surface du silicium obtenue par l'AFM, après ablation en champ proche, est présentée figure IV-1.

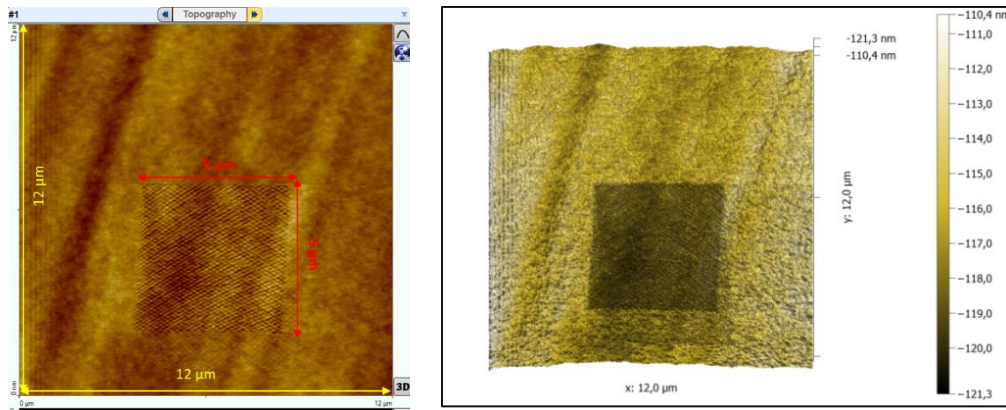


Figure IV-1 : Image AFM sur un échantillon de Si (zone ablatée 5 µm x 5 µm).

Dans cette figure, une zone de 5 µm x 5 µm est balayée par la pointe en silicium revêtue de diamant conducteur, éclairée par le faisceau laser uniquement lorsque la pointe est maintenue à 5 nm au-dessus de la surface de l'échantillon (cf. chapitre II, partie II.5). Suite à l'ablation, une cartographie de 12 µm x 12 µm a été effectuée en mode contact. La différence de topographie de surface entre la zone ablatée (5 µm x 5 µm) et la zone non affectée par le laser est nettement visible. Afin d'exploiter le cœur de cette zone ablatée, la figure IV-2 montre une cartographie de 3 µm x 3 µm réalisée au sein de la zone ablatée par le laser sur laquelle les séries de cratères obtenus sont parfaitement distinctes.

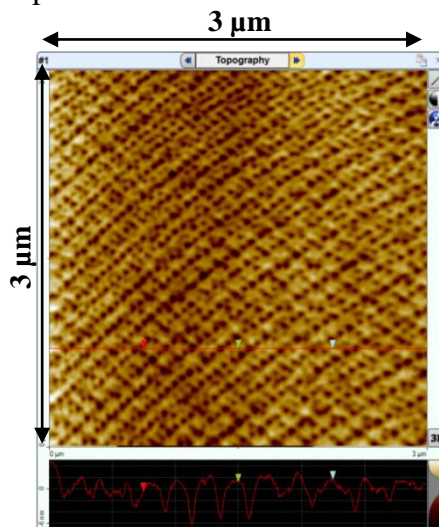


Figure IV-2 : Image AFM (3 µm x 3 µm) sur un échantillon de silicium dans la zone ablatée.

Sur les échantillons d'or et de silicium, les cratères obtenus avec la pointe de plus grand rayon de courbure (100 à 150 nm) présentaient un diamètre compris entre 100 et 120 nm pour une seule impulsion laser. Une résolution latérale de 100 nm est obtenue.

II.2 Influence de la fréquence du laser et de la vitesse de balayage de la pointe sur la distribution des cratères

La cartographie de surface est obtenue par balayage ligne par ligne de la surface de l'échantillon. La vitesse de balayage est le nombre de lignes balayés pendant une seconde et est exprimée en lignes par seconde (ln/s). La pointe de l'AFM peut opérer à une vitesse de balayage allant de 0,25 ln/s à 5 ln/s. Cette vitesse influence la qualité de la topographie obtenue : si la pointe balaye à faible vitesse la surface de l'échantillon, une meilleure exploitation des nanostructures et une topographie mieux résolue est obtenue par rapport à un balayage rapide de la surface. Cependant comme le temps d'acquisition de la cartographie est beaucoup plus long avec les faibles vitesses, un compromis est nécessaire entre une bonne qualité de mesure et un temps acceptable.

En balayant la surface durant l'ablation en champ proche, une distribution répétable des cratères en fonction de la fréquence du laser et de la vitesse de balayage est obtenue. Une simulation simple a été développée en se basant sur le mouvement de balayage de la pointe en mode Résiscope. La figure IV-3 montre la répartition des cratères en fonction de la vitesse de balayage et de la fréquence du laser issue du calcul théorique et des essais expérimentaux. Les images ont été réalisées à l'aide du MEB (mode électrons secondaires).

Le relief coloré en orange de l'image IV-3-c), correspond à la répartition des cratères dans une zone de la topographie de l'image IV-3-a). À la figure IV-3-b) le point coloré indique la zone de cartographie dans laquelle le laser d'ablation a été coupé volontairement lors des essais. Dans cette zone, aucun cratère n'a été observé.

De même, nous pouvons remarquer un accord entre la distribution théorique des cratères obtenue par le calcul et la distribution expérimentale. Ces essais nous ont permis de vérifier que l'ablation et la distribution des cratères est bien corrélée au laser couplé à la pointe de l'AFM.

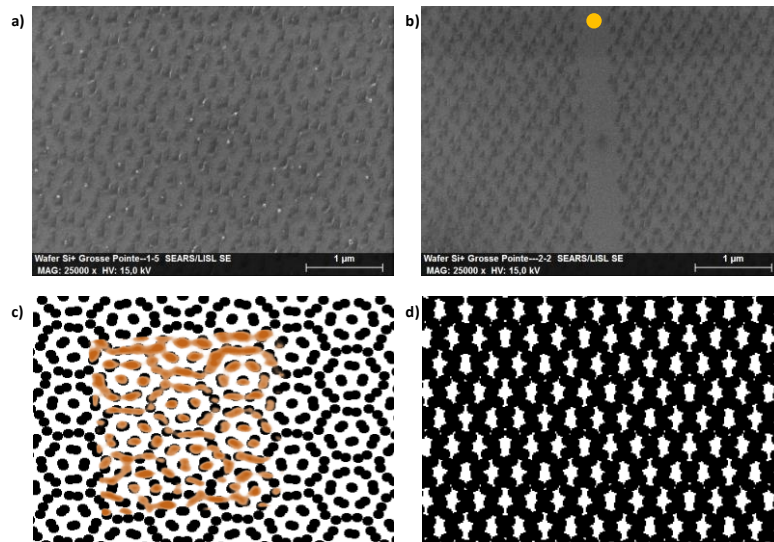


Figure IV-3 : Répartition des cratères sur la surface du silicium;
 $F_{laser} = 5 \text{ Hz}$ et vitesse de balayage 2 ln/s : a) distribution expérimentale, c) distribution théorique
 $F_{laser} = 10 \text{ Hz}$ et vitesse de balayage 2 ln/s : b) distribution expérimentale, d) distribution théorique

D'autres paramètres (variation de la vitesse de balayage, résolution: nombre de lignes par cartographie) ont montré une influence sur la distribution des cratères. Ces résultats sont résumés dans l'annexe 3.

II.3 Influence de la polarisation du laser sur l'efficacité d'ablation

D'après la littérature [1, 2] pour l'ablation laser en champ proche, la polarisation du faisceau laser est d'une grande importance sur l'efficacité de l'ablation. Une polarisation parallèle à l'axe de la pointe (p-polarisation) assure une meilleure efficacité d'ablation qu'une polarisation perpendiculaire (s-polarisation) [6,7]. L'effet de la polarisation a été vérifié durant notre étude. Les deux polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe de la pointe ont été testées et les résultats sont présentés figure IV-4.

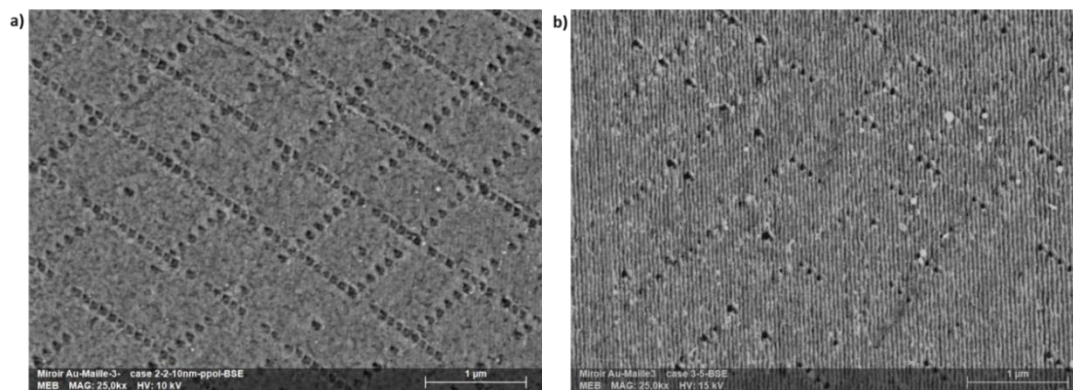


Figure IV-4 : Effet de la polarisation du laser sur l'efficacité d'ablation en champ proche
a) p-polarisation ; b) s-polarisation.

Les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées (fluence du laser de 100 mJ/cm^2 fréquence du laser de 10 Hz , vitesse de balayage de la pointe de 1 ln/s , distance pointe-échantillon de 5 nm) pour les deux essais de la figure IV-4. Nous pouvons remarquer un nombre plus important de cratères visibles pour une polarisation parallèle par rapport à celui obtenu avec une polarisation perpendiculaire à l'axe de la pointe. Une meilleure efficacité d'ablation est confirmée avec la polarisation parallèle.

Les expériences suivantes ont donc été réalisées avec une polarisation du faisceau laser parallèle à l'axe de la pointe de l'AFM.

II.3 Influence de la fluence du laser et de la distance pointe-échantillon sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée

Afin d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur les dimensions des cratères ainsi que sur la quantité de matière ablatée, la fréquence du laser et la vitesse de balayage de la pointe ont été optimisées pour obtenir des cratères plus ou moins séparés selon le besoin des expériences.

II.3.1 Influence sur les dimensions de cratères

La figure IV-5 montre un exemple de répartition des cratères sur un échantillon d'or. Cette distribution a été obtenue pour une vitesse de balayage de 2 ln/s avec une fréquence laser de 2 Hz . L'arrangement des cratères dans ce cas permet de montrer l'activité de la pointe et sa façon de balayer, ligne par ligne, la surface de l'échantillon. Pendant l'ablation, le faisceau laser d'ablation a été coupé manuellement afin de vérifier que la pointe seule ne marque pas la surface de l'échantillon.

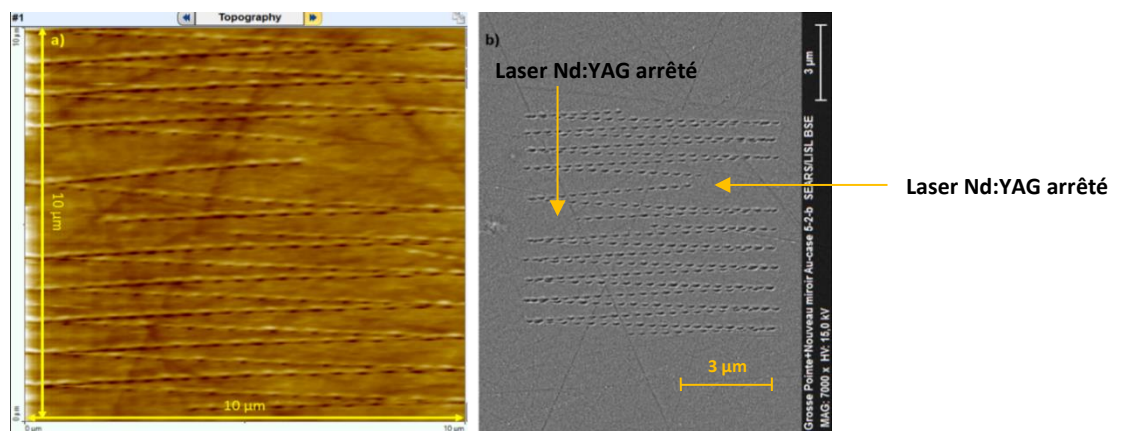


Figure IV-5 : Répartition des cratères sur la surface d'un échantillon d'or pour une fréquence laser de 2 Hz et une vitesse de balayage de 2 ln/s : a) image AFM ; b) image MEB.

Sur un échantillon d'or, la variation de la profondeur du cratère en fonction de la distance pointe-échantillon, pour différentes valeurs de fluence laser, est présentée figure IV-6.

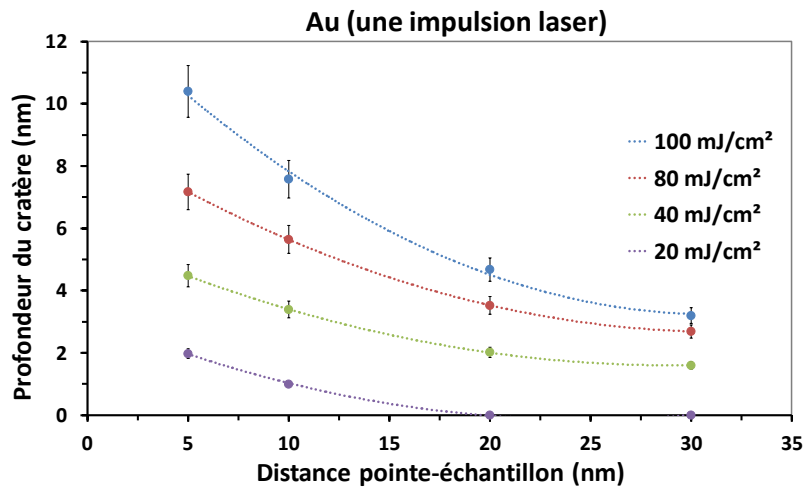


Figure IV-6 : Variation de la profondeur du cratère sur un échantillon d'or en fonction de la distance pointe-échantillon et pour différentes fluences laser. L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 8% pour 6 mesures différentes.

Le graphe de la figure IV-6 montre que la distance pointe-échantillon a une influence significative sur la profondeur des cratères. Par exemple, pour une fluence de 100 mJ/cm², la profondeur du cratère diminue de ~ 10 à ~ 3 nm lorsque la distance pointe-échantillon augmente de 5 à 30 nm. La fluence du laser montre également une influence directe sur la profondeur des cratères. Pour une distance pointe-échantillon constante, la profondeur du cratère diminue linéairement avec la fluence laser. Lorsque la pointe est maintenue à 5 nm de la surface de l'échantillon, la profondeur du cratère diminue de ~ 10 à ~ 2 nm quand la fluence diminue de 100 à 20 mJ/cm².

L'influence de la distance pointe-échantillon et de la fluence laser a également été étudiée sur un échantillon de silicium. La distribution des cratères ainsi que la variation de la profondeur des cratères en fonction de la distance pointe-échantillon et de la fluence laser sont présentées figure IV-7.

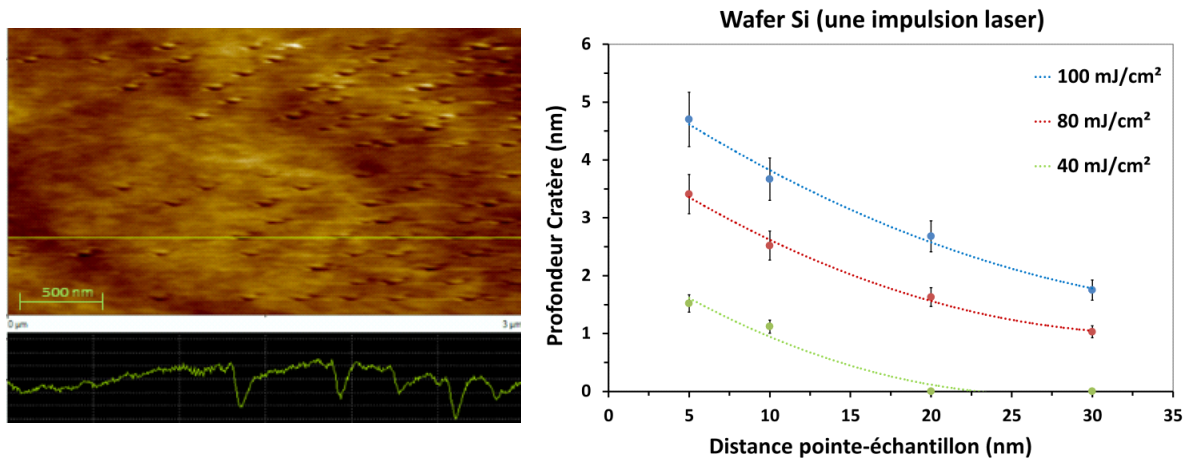


Figure IV-7 : a) Image AFM de la distribution des cratères sur un échantillon de silicium; b) variation de la profondeur des cratères en fonction de la distance pointe-échantillon et de la fluence laser. L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 8% pour 6 mesures différentes.

La variation de la profondeur des cratères montrent un comportement similaire à celui de l'échantillon d'or : la profondeur diminue lorsque la pointe s'éloigne de la surface de l'échantillon et lorsque la fluence du laser éclairant cette pointe est réduite. A 100 mJ/cm², la profondeur du cratère de silicium diminue de ~ 5 à ~ 2 nm, lorsque la pointe passe de 5 à 30 nm en-dessous de la surface de l'échantillon. Pour une distance constante de 5 nm séparant la pointe de l'AFM de l'échantillon de silicium, la profondeur du cratère décroît de ~ 5 à ~ 1 nm lorsque la fluence est réduite de 100 à 40 mJ/cm². Pour une fluence de 20 mJ/cm², nous n'avons pas observé de cratères.

La variation de la profondeur des cratères avec la distance pointe-échantillon peut être liée à la décroissance de l'intensité du champ électrique au niveau de la surface de l'échantillon lorsque la pointe s'éloigne progressivement de la surface. D'après la littérature [6, 8, 9], l'amplification du champ électrique décroît exponentiellement avec la distance pointe-échantillon, cette décroissance influence l'efficacité d'ablation et donne des cratères moins profonds. Sur une couche de 20 nm d'or déposée sur un substrat en silicium, Chimmalgi et al. [10] ont observé une décroissance de la profondeur des cratères d'environ ~ 7 nm à ~ 4 nm lorsque la distance pointe-échantillon passe de ~ 1 nm à ~ 3 nm. De même les auteurs ont noté une diminution de la profondeur du cratère d'environ ~ 9 à ~ 2 nm lorsque la fluence diminue de 90 à 10 mJ/cm².

En comparant les profondeurs des cratères obtenus sur les deux échantillons (Au et Si) pour les mêmes conditions expérimentales, nous remarquons une différence de profondeur deux

fois plus importante pour les cratères obtenus sur l'or par rapport à ceux obtenus sur le silicium. Cette différence peut être liée au caractère conducteur de l'échantillon et au facteur d'amplification du champ électrique du laser qui en dépend. En calculant l'évolution de l'intensité du champ électrique aux alentours d'une pointe SPM, Lu et al. [4] ont montré que l'intensité de la distribution électrique aux alentours de la pointe était plus importante pour un matériau conducteur, l'or, par rapport à un semi-conducteur, le silicium. La différence de l'intensité du champ électrique est 4 fois plus importante pour l'or que pour le silicium. En étudiant l'ablation laser en champ proche assurée par des nanoparticules d'or déposées sur des substrats d'or, de silicium et de verre, Atanasov et al. [11] ont montré une intensité du champ électrique plus importante avec le substrat d'or par rapport à celui du silicium et du verre. Cette différence montre que la nature du substrat a une importance primordiale sur le profil d'amplification du champ électrique du laser [11, 12] qui, à son tour peut être à l'origine de la différence des profondeurs des cratères obtenus dans notre cas.

Concernant le diamètre des cratères pour l'or et le silicium, pour un seul tir laser, le diamètre n'a pas montré de dépendance par rapport à la distance pointe-échantillon ou à la fluence laser. Quels que soient ces deux paramètres et pour un seul tir laser, le diamètre du cratère obtenu est compris entre 100 à 120 nm.

Pour le tantale, comme nous l'avons précisé avant, sa rugosité a empêché l'étude de variation de la profondeur des cratères en fonction de la distance pointe-échantillon et de la fluence laser. Cependant, la visualisation d'une série de cratères a été possible dans les conditions aboutissant à la profondeur maximale des cratères d'or et de silicium (fluence 100 mJ/cm² et distance pointe-échantillon 5 nm). Pour un seul tir laser, le tantale présente un cratère de diamètre d'environ 100 nm et une profondeur de 8 nm. La profondeur du cratère du tantale est supérieure à celle de silicium et inférieure à celle de l'or.

II.3.2 Influence sur la quantité de matière ablatée

L'exploitation des valeurs des diamètres et des profondeurs des cratères permet une estimation de la quantité de matière ablatée qui sera analysée par l'ICPMS. Le calcul est fait en se basant sur le volume du cratère et la masse volumique de l'échantillon.

Il est difficile, voire impossible de déterminer la forme exacte du cratère obtenu. La figure IV-8 présente un dessin à l'échelle d'un cratère obtenu avec une impulsion laser. En représentant le cratère à l'échelle nous nous apercevons que sa géométrie varie entre celle

d'un cône et d'un cylindre (figure IV-8-b). Le rapport entre les volumes de ces deux géométries est d'un facteur 3.

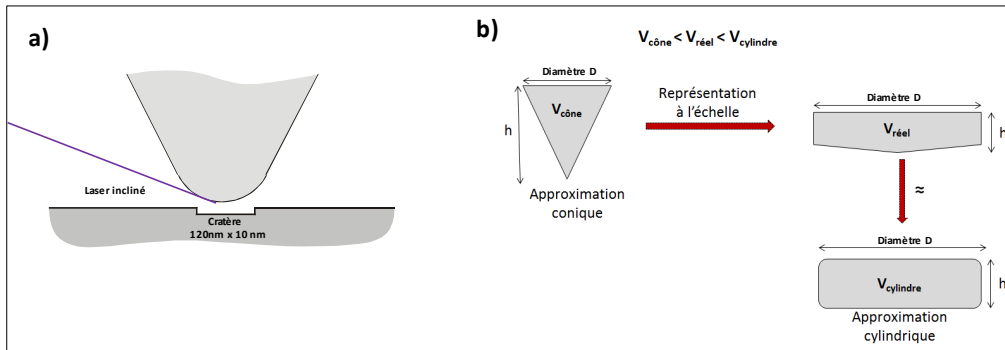


Figure IV-8 : Schéma à l'échelle d'un cratère d'or obtenu après un seul tir laser (diamètre 120 nm x profondeur 10 nm). Le faisceau laser éclaire la pointe avec un angle d'incidence de 20 degrés par rapport au plan de l'échantillon et la taille du faisceau laser est de 300 μm .

Le tableau IV-2 présente une estimation de la masse ablatée et du nombre d'atomes générés par pour un seul tir laser pour une fluence de 100 mJ/cm² et une distance pointe-échantillon de 5 nm. Le calcul est fait pour les deux formes coniques et cylindriques.

Tableau IV-2 : Estimation de la masse ablatée et du nombre d'atomes issus de l'ablation en champ proche pour un seul tir laser pour deux géométries de cratères (cône et cylindre).

Géométrie cratère : Cône		
Matériau	Masse ablatée (fg)	Nombre d'atomes
Or	~ 0,6	~ 2 x 10 ⁶
Tantale	~ 0,3	~ 1 x 10 ⁶
Silicium	~ 0,04	~ 9 x 10 ⁵
Géométrie cratère : Cylindre		
Matériau	Masse ablatée (fg)	Nombre d'atomes
Or	~ 2,2	~ 6 x 10 ⁶
Tantale	~ 1,1	~ 3 x 10 ⁶
Silicium	~ 0,12	~ 2,5 x 10 ⁶

Pour le calcul de volume du cratère et de la masse ablatée nous avons choisi l'approximation du cratère par un cylindre, également adoptée par d'autres groupes [13, 14].

La variation de la masse ablatée d'or et de silicium en fonction de la distance pointe-échantillon pour différentes fluences laser est présentée figure IV-9.

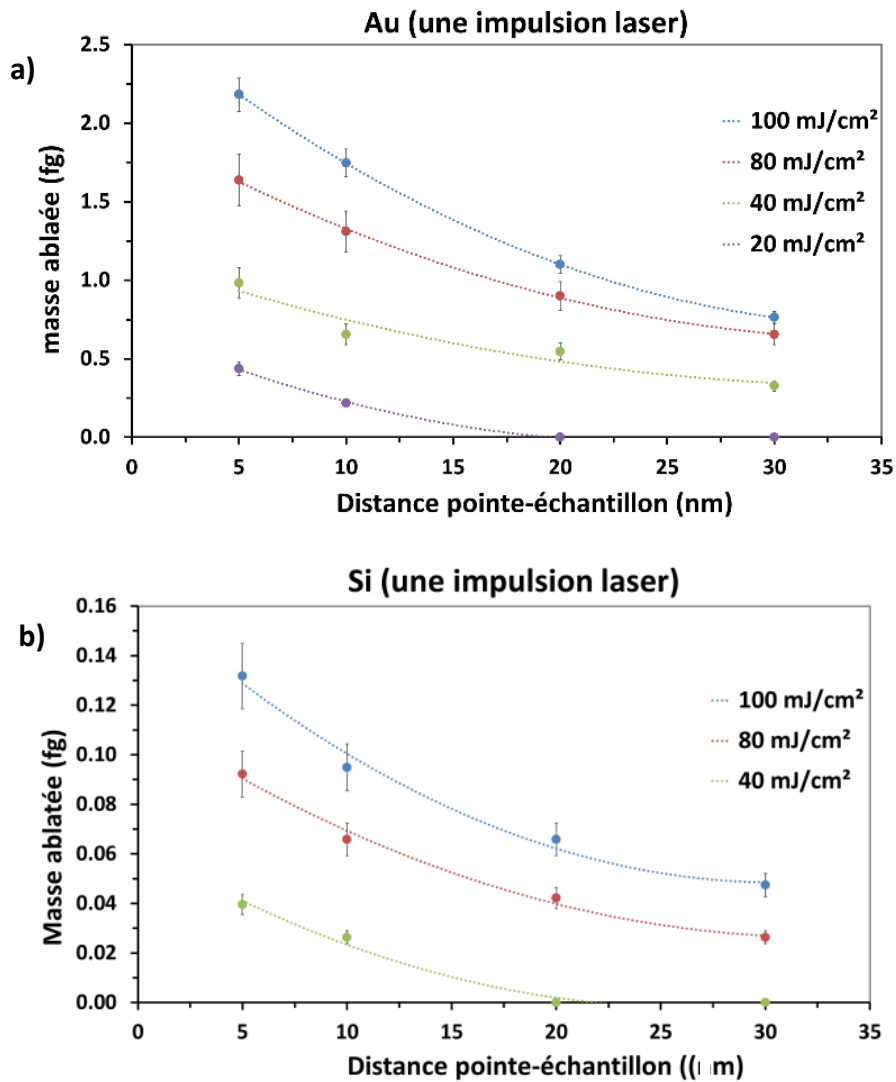


Figure IV-9 : Variation de la masse ablatée (a) de l'or et (b) du silicium en fonction de la distance pointe-échantillon pour différentes fluences laser. L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 10% pour 6 mesures différentes.

Pour les deux échantillons, en raison de la valeur constante du diamètre pour un seul tir laser indépendamment de la distance pointe-échantillon (variable entre 5 et 30 nm) et de la fluence laser, la variation de la masse ablatée de l'or présente le même comportement que celui de la variation de la profondeur des cratères. Dans les conditions aboutissant à la profondeur maximale du cratère pour un seul tir laser (distance pointe-échantillon de 5 nm et une fluence de 100 mJ/cm²), un maximum de matière ablatée de ~ 2 fg d'or a été estimé pour seulement 0,12 fg de silicium ablaté. Cette différence est liée à la différence de profondeurs des cratères ainsi qu'à la différence de la masse volumique des deux matériaux. Les très faibles quantités de matière ainsi que le nombre d'atomes qui en résultent imposeront l'utilisation d'un

détecteur très sensible. D'où le besoin de l'ICPMS (Element 2) de haute sensibilité pour analyser la matière ablatée.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que :

- le diamètre des cratères dépend du diamètre de la pointe : par ablation en champ proche par effet de pointe de silicium revêtue de diamant (rayon de courbure de 100 à 150 nm), les cratères obtenus sur l'or et le silicium présentent un diamètre entre 100 et 120 nm pour un seul tir laser.

- la profondeur des cratères est très dépendante de la distance pointe-échantillon, de la fluence du laser et de la nature de l'échantillon : pour une fluence donnée lorsque la distance pointe-échantillon augmente de 5 à 30 nm, la profondeur du cratère de l'or diminue de ~ 10 à ~ 3 nm. Pour une distance constante pointe-échantillon (5 nm), la profondeur du cratère diminue de ~ 10 à ~ 2 nm lorsque la fluence diminue de 100 à 20 mJ/cm². L'ablation est plus efficace sur un matériau conducteur : en conservant les mêmes conditions expérimentales, des cratères plus profonds sont obtenus sur un échantillon conducteur d'or (d'environ 10 nm) par rapport à ceux obtenus sur un échantillon semi-conducteur le silicium (d'environ 5 nm).

- pour un seul tir laser, la quantité de matière d'or ablatée (2 fg) est plus importante que celle du tantale (1 fg) qui à son tour, est plus importante que la quantité de silicium ablatée (0,12 fg). L'ablation étant plus efficace sur un matériau conducteur.

II.4 Influence du nombre de tirs laser sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée

Pour tenter d'augmenter la quantité de matière et évaluer l'influence de nombre de tirs sur les dimensions des cratères, plusieurs tirs lasers ont été cumulés pour une même position de la pointe. Pour rappel, l'AFM est un microscope à balayage de pointe donc cette dernière ne peut pas être en état statique au-dessus de la surface de l'échantillon. Le balayage d'une zone de surface de 5 nm x 5 nm avec la pointe Si revêtue de diamant dont le diamètre est largement plus important que la zone balayée, a permis une position relativement fixe de la pointe au-dessus de l'échantillon. Le cumul de tirs a été réalisé à une distance pointe-échantillon de 5 nm et pour une fluence de 80 mJ/cm².

Les essais de cumuls de tirs ont été réalisés en faisant varier la vitesse de balayage de la pointe : la fréquence du laser d'ablation est de 10 Hz. Une vitesse de balayage de 1 ln/s (ligne

de 5 nm) assure la délivrance de 10 impulsions laser en une seconde donc un cumul de 10 tirs pour une même position de la pointe. Pour cumuler 40 tirs, la vitesse de balayage a été réglée à 0,25 ln/s. Cependant, la pointe ne peut pas opérer à une vitesse inférieure à 0,25 ln/s (valeur minimale fixée par le constructeur). Pour cumuler 200 tirs laser par exemple, les impulsions laser sont délivrées pendant 20 secondes : avec une vitesse de 0,25 ln/s, la pointe balaye 5 lignes de cartographies avec 40 impulsions laser délivrées par ligne. Le temps réel nécessaire pour avoir ce cratère est 40 secondes car la pointe effectue deux passages par ligne. Il est à noter que le laser n'illumine la pointe que lorsque la pointe de l'AFM est maintenue à 5 nm de la surface de l'échantillon (cf. chapitre II, partie II-5). Les cumuls de tirs ont été réalisés sur les trois échantillons : or, silicium et tantale.

II.4.1 Influence sur les dimensions de cratères

- Influence sur la profondeur des cratères

La figure IV-10 présente la variation de la profondeur des cratères sur un échantillon d'or en fonction du nombre de tirs laser et la cartographie AFM des cratères après 10 et 40 tirs laser.

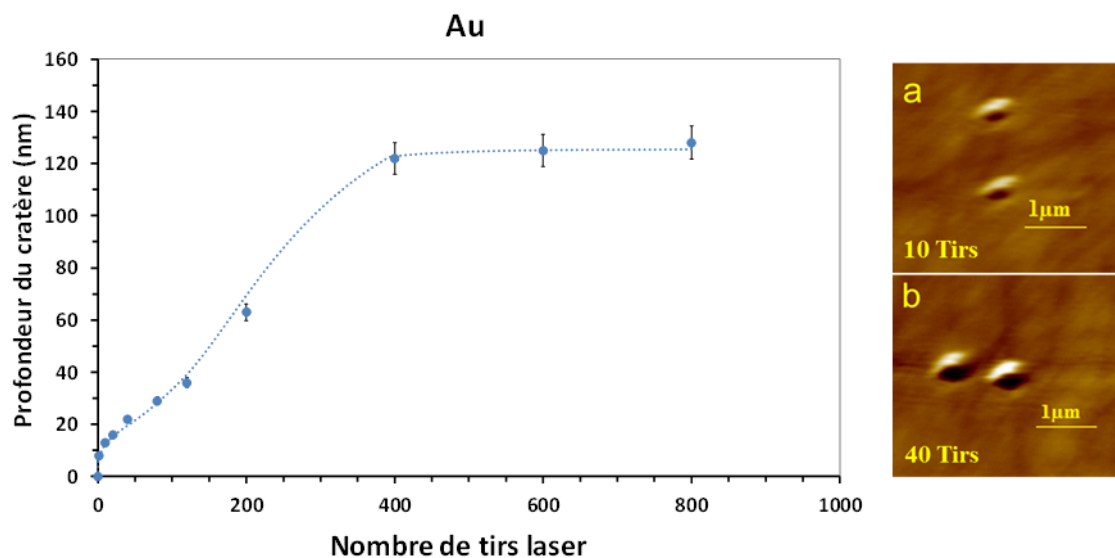


Figure IV-10 : Variation de la profondeur des cratères sur un échantillon d'or en fonction du nombre de tirs lasers (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 4% pour 4 mesures différentes.

Sur l'échantillon d'or, les expériences réalisées avec une fluence de 80 mJ/cm² montrent qu'en augmentant le nombre de tirs laser, la profondeur du cratère passe de 8 nm pour un seul tir à 125 nm après 400 tirs. Au-delà de 400 tirs, la profondeur du cratère est quasiment constante à 125 nm.

Les mêmes essais ont été effectués pour le silicium et les résultats sont présentés figure IV-11.

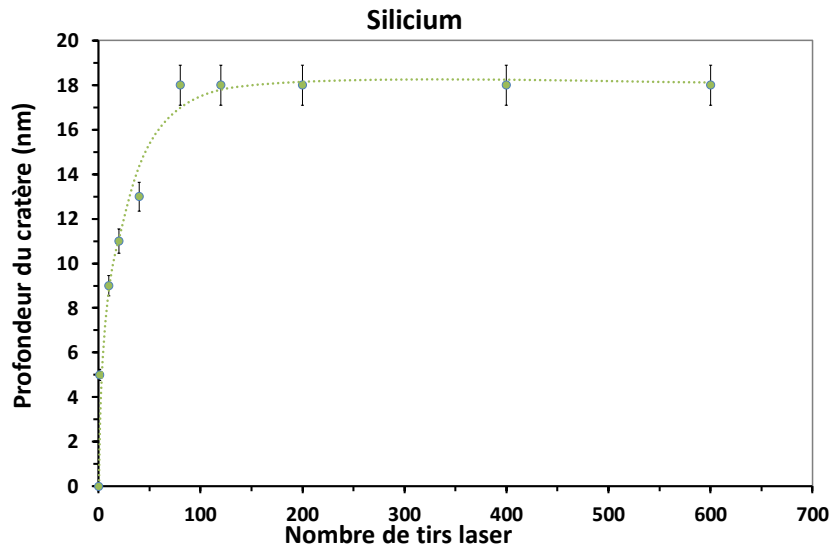


Figure IV-11 : Variation de la profondeur des cratères sur un échantillon de silicium en fonction du nombre de tirs lasers (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 5% pour 4 mesures différentes.

Dans le cas du silicium, l'allure de la variation de la profondeur des cratères en fonction de nombre de tirs est similaire à celle de l'or. En augmentant le nombre de tirs, la profondeur du silicium évolue jusqu'à une valeur de 18 nm après 80 tirs lasers. Cependant la profondeur du cratère reste presque constante au-delà de 80 tirs.

Pour les deux échantillons, nous constatons que l'augmentation de la profondeur des cratères n'est pas linéaire avec le nombre de tirs laser. Comme nous l'avons déjà décrit dans l'introduction de cette partie, les cumuls de tirs sont faits par séries d'impulsion. La pointe est maintenue avant impulsions à 5 nm de la surface. Après la première impulsion, un cratère est formé (comme dans le cas des essais à un seul tir). La pointe garde la même position par rapport à la surface mais n'est plus à 5 nm du fond de cratère formé par le premier tir. La figure IV-12 permet de visualiser la position de la pointe avant et durant les impulsions d'une série de tirs laser par ligne.

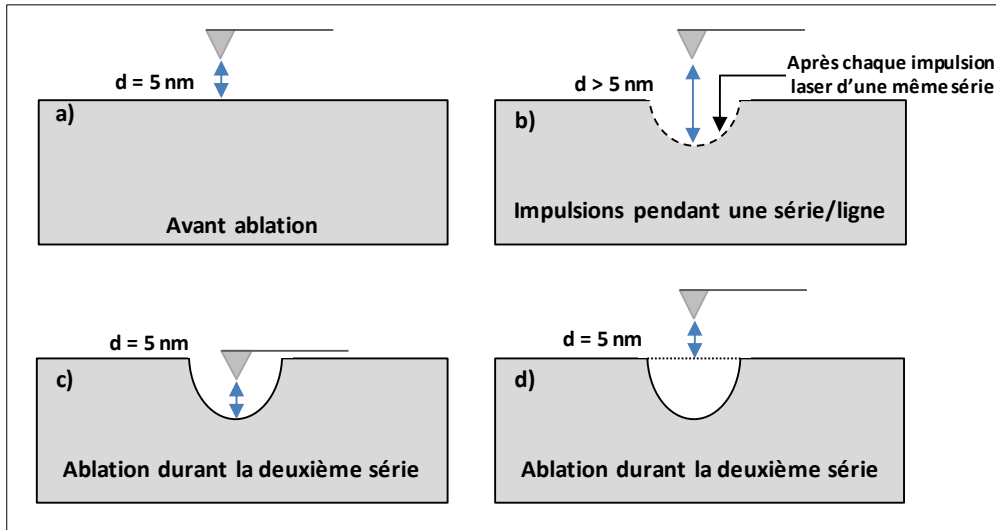


Figure IV-12 : Position de la pointe de l'AFM pendant les essais de cumuls de tirs : a) avant ablation (pointe à 5 nm de la surface) ; b) pendant les impulsions d'une seule série (distance pointe-échantillon > 5 nm ; c ou d) la position de la pointe lors de l'ablation de la deuxième série.

Avant chaque ablation, la pointe est maintenue à 5 nm de la surface de l'échantillon (figure IV-12-a). Après chaque impulsion de la même série, la distance pointe-échantillon est plus importante donc la profondeur du cratère obtenue par le deuxième tir est inférieure à celle obtenue par le premier tir (figure IV-12-b). Cette position de la pointe peut être à l'origine de la non-linéarité de la profondeur des cratères en fonction du nombre de tirs. En passant d'une série d'impulsions à l'autre, la pointe revient en contact avec l'échantillon puis elle se met à une distance de 5 nm pour l'acquisition de la ligne suivante de cartographie (*Mode Résiscope cf. chapitre II, partie II-5*). Cependant, les paramètres de l'AFM ne donnent pas une information sur la position exacte de la pointe : la pointe peut être décalée de 5 nm par rapport au fond du cratère formé par la première série d'impulsions (figure IV-12-c) ou bien elle est décalée de 5 nm par rapport à la surface initiale de l'échantillon (figure IV-12-d).

Afin de savoir la position réelle de la pointe durant la deuxième série d'impulsions, une simple étude de simulation a montré que si la pointe est dans la position de la figure IV-12-c, la profondeur du cratère de l'or après 10 tirs devrait être de 40 nm, ce qui n'est pas le cas dans nos essais. Expérimentalement, des cratères de 20 tirs ont été faits par deux façons différentes : soit par une série de 20 tirs, soit par deux séries d'impulsions de 10 tirs chacune. La profondeur des deux cratères a été trouvée similaire. Ainsi, nous pouvons conclure que la position réelle de la pointe se rapproche de celle de la figure IV-12-d).

Dans les mêmes conditions expérimentales et pour un même nombre de tirs, la profondeur du cratère sur l'or est plus importante que celle obtenue sur le silicium. Comme dans le cas des

cratères formés par un seul tir laser, la différence observée peut être attribuée à la nature de l'échantillon qui, par son caractère conducteur ou semi-conducteur, exerce une influence sur l'amplification de l'intensité du champ électrique du laser au niveau de la pointe [1, 8].

Cependant, au-delà de 400 tirs laser, une profondeur constante est observée pour l'échantillon d'or quel que soit le nombre de tirs. Différentes raisons peuvent être à l'origine de ce comportement. Le cumul de 400 tirs est effectué par dix séries de 40 tirs laser. Après chaque série la pointe est maintenue à 5 nm de la surface de l'échantillon (figure IV-12-d). Il est possible qu'à une certaine profondeur du cratère (>125 nm), l'effet du champ proche soit très réduit car la distance pointe-fond de cratère est importante. D'après la littérature [15], l'effet du champ proche n'existe plus à une distance pointe-échantillon supérieure à 100 nm. À l'exception des travaux de Becker et al. [14, 16], réalisés à des distances pointe-échantillon de l'ordre de 100 nm, tous les essais de l'ablation en mode apertureless ont été effectués avec une pointe maintenue à quelques nm (1-20 nm) [8, 17, 18].

Une autre raison à l'origine de la profondeur constante de l'or peut être l'efficacité de l'illumination de la pointe. En cumulant des tirs, des rebords de matière sont observés (environ 40 nm après 400 tirs). Une partie ou bien la totalité du faisceau laser peut se trouver masquer par les bords de cratères. D'autre part, pendant la mesure du cratère, et en raison de la géométrie de la pointe et du cratère, il est possible que la pointe de l'AFM ne puisse pas mesurer le fond réel du cratère. Ainsi la profondeur du cratère mesurée par AFM (Gwyddion) peut présenter une valeur constante due à la profondeur maximale atteinte par la pointe.

Quant à l'échantillon de silicium, il présente des formes propres de cratères et des rebords de matières très faibles (quelques nm pour 400 tirs). La figure IV-13 montre un exemple d'exploitation des cratères à tirs cumulés (40 tirs) sur un échantillon de silicium. Nous pouvons observer une répétabilité de la forme et de la taille des cratères.

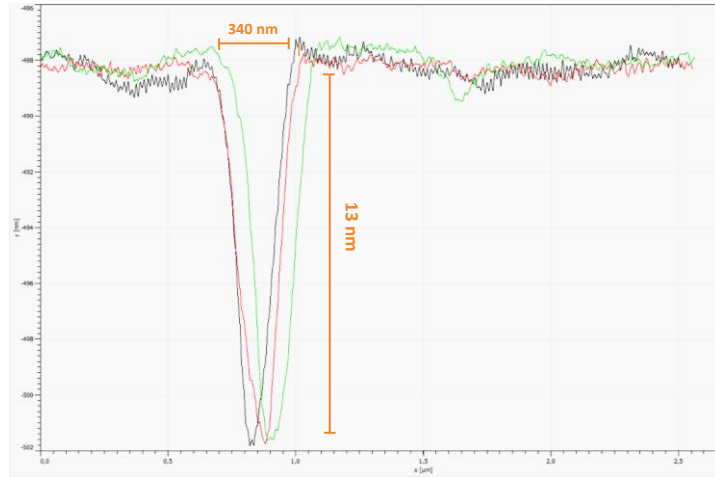


Figure IV-13 : Exploitation des cratères pour 40 tirs laser sur un échantillon de silicium par le logiciel Gwyddion

Contrairement à l'or, le rebord de matière du silicium est largement plus faible que celui de l'or, le risque de masquage du faisceau laser par ces rebords est réduit. Cependant, le silicium est un matériau qui a tendance à s'oxyder très vite. Sa vitesse d'oxydation dépend de la température et de son orientation cristalline. Il est possible qu'après ablation du silicium, la zone chauffée réagisse avec l'oxygène ambiant et forme une couche d'oxyde au fond du cratère, ce qui peut modifier la profondeur du cratère. En raison de cette oxydation, la profondeur des cratères peut être constante en fonction de nombre de tirs. Cependant, afin de mieux comprendre le comportement du silicium, les essais ont été réalisés sur un échantillon de tantale. Le tantale présente l'avantage d'être comparable à l'or et au silicium en raison de son caractère conducteur et de sa facilité d'oxydation. Le tantale a une conductivité électrique (7×10^6 S/m) plus importante que celle du silicium (10^3 S/m) mais inférieure à celle de l'or ($4,5 \times 10^7$ S/m) [19]. La figure IV-14 compare la variation de la profondeur des cratères sur un échantillon de tantale par rapport à un échantillon de silicium et en fonction du nombre de tirs laser appliqué.

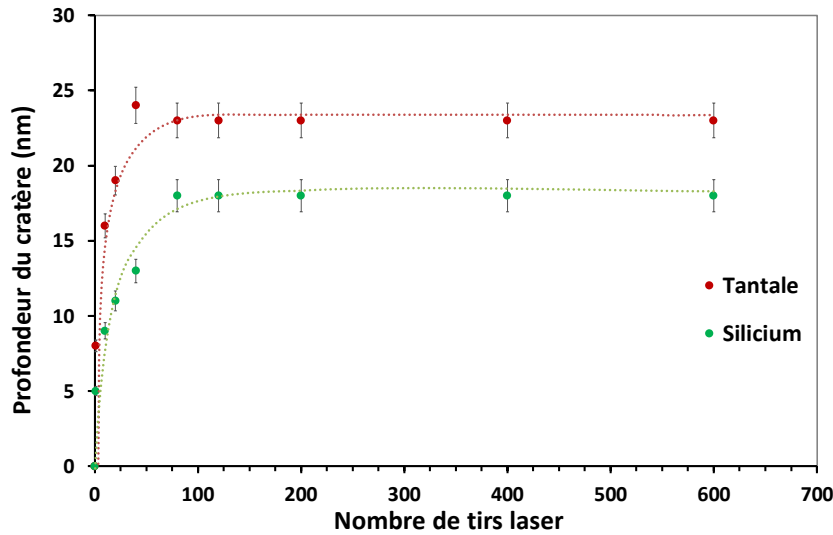


Figure IV-14 : Variation de la profondeur des cratères sur des échantillons de tantale et de silicium en fonction de nombre de tirs lasers (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95 % est de 4 % pour 4 mesures différentes.

Le tantale et le silicium présentent un comportement similaire : la profondeur du cratère augmente avec le nombre de tirs laser et n'évolue plus après 80 tirs laser, pour se stabiliser à 23 nm pour le tantale et 18 nm pour le silicium. Le tableau IV-3 résume les valeurs des profondeurs des cratères en fonction du nombre de tirs pour le tantale et le silicium.

Tableau IV-3 : Profondeur des cratères en fonction de nombre de tirs laser.

Nombre de tirs laser	Profondeur du cratère (nm)	
	Tantale	Silicium
1	~ 8	~ 5
10	~ 16	~ 9
20	~ 18	~ 11
40	~ 24	~ 13
80	~ 23	~ 18
120	~ 23	~ 18
200	~ 23	~ 18

Pour chaque cumul de tirs, les résultats montrent que la profondeur des cratères de tantale est plus importante que pour le silicium. Ces résultats peuvent être liés à deux effets. Du fait de son caractère conducteur, l'ablation est plus efficace avec le tantale et les cratères présentent des profondeurs plus importantes. Cependant, la profondeur du tantale au bout de 80 tirs tend vers une valeur stable de 23 nm environ. Ce comportement peut être lié comme dans le cas du silicium, à l'oxydation du tantale et à la formation des couches d'oxyde de tantale isolante.

Sur un échantillon de silicium, Mai et al. [20] ont pu mettre en évidence une nanomodification locale des propriétés chimiques en utilisant une configuration d'ablation laser en champ proche. Grâce à une ablation induite par une pointe STM illuminée par un faisceau laser, les auteurs ont montré une nano-oxydation (couche de SiO₂ entre 5 et 10 nm) de la surface de silicium et un enrichissement en oxygène au point d'interaction pointe-échantillon. Les couches d'oxyde susceptibles d'être formées avec le silicium et le tantale lors des essais d'ablation laser en champ proche, jouent le rôle d'un isolant qui réduit l'amplification du champ électrique du laser et ainsi réduire l'efficacité d'ablation.

- Influence sur le diamètre des cratères

Les cratères obtenus par ablation laser pour différents cumuls de tirs ont été exploités également en termes de diamètre. Par exploitation des profils de cratères à l'aide de Gwyddion, deux valeurs de diamètres peuvent être mesurées : diamètre à la surface du cratère et diamètre à mi-hauteur. Les comparaisons des diamètres de cratères sont faites selon la valeur mesurée à mi-hauteur jusqu'à un cumul de 200 tirs. Au-delà, les mesures sont délicates en raison de rebords de la matière ablatée. De plus, dans nos essais la pointe AFM n'est pas strictement statique au-dessus de la surface de l'échantillon. Pour cumuler un nombre plus important de tirs, 600 et 800 tirs, le temps nécessaire est environ de deux minutes et deux minutes 40 secondes respectivement. Il en résulte une forme allongée de cratères ce qui rend la mesure du diamètre plus difficile. La figure IV-15 montre un exemple de la forme des cratères pour 200, 600 et 800 tirs.

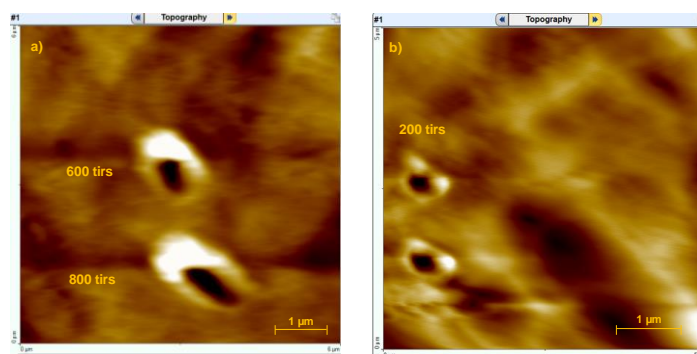


Figure IV-15 : Cratères sur un échantillon d'or a) 600 et 800 tirs; b) 200 tirs laser.

La figure IV-16 montre la variation des diamètres des cratères à mi-hauteur pour les trois échantillons testés et en fonction de nombre de tirs laser (1 à 200 tirs laser).

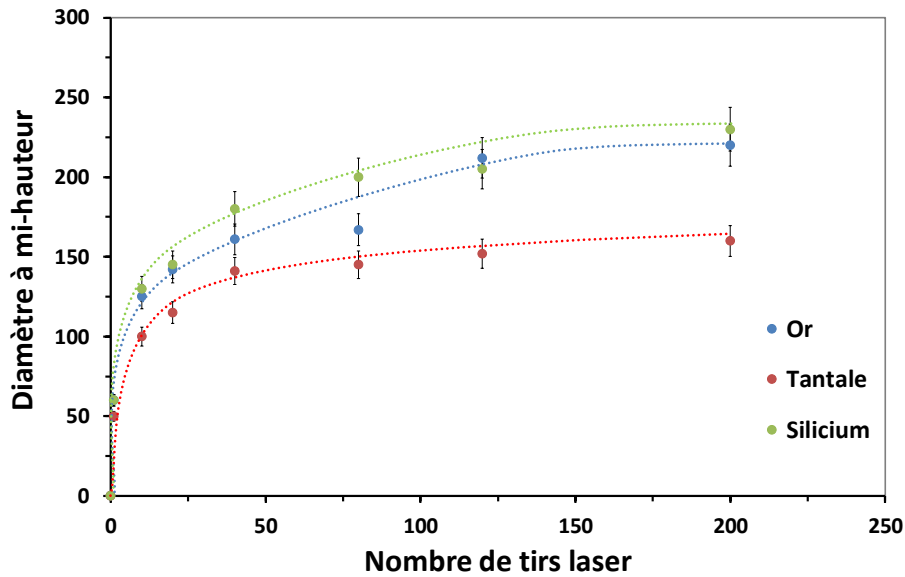


Figure IV-16 : Variation du diamètre à mi-hauteur des cratères sur des échantillons d'or, de tantale et de silicium en fonction de nombre de tirs lasers (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 5% pour 4 mesures différentes.

En cumulant le nombre de tirs, les cratères deviennent logiquement plus larges sur les différents échantillons. Le diamètre à mi-hauteur de l'or passe de 60 nm pour un seul tir laser jusqu'à 220 nm après 200 tirs laser. Le silicium présente des valeurs de diamètre à mi-hauteur proches de celles de l'or pour les différents nombres de tirs : le diamètre de silicium passe de 60 nm après une seule impulsion jusqu'à 230 nm environ après 200 tirs. Quant au tantale, l'allure de la courbe de variation du diamètre est similaire à celle de l'or et du silicium mais pour les différents cumuls de tirs, le diamètre à mi-hauteur du tantale est inférieur à ceux de l'or et du silicium. Après 200 tirs laser, le tantale présente un diamètre à mi-hauteur de 160 nm environ pour des valeurs de 220 et 230 nm obtenues, respectivement, avec l'or et le silicium.

Cependant, les paramètres physico-chimiques de l'échantillon ont une influence importante sur l'interaction laser-matière. Le tableau IV-4 reporte quelques propriétés thermiques à température ambiante et à pression atmosphérique pour l'or, le tantale et le silicium.

Tableau IV-4 : Propriétés thermiques des matériaux à température ambiante (300 K) et à pression atmosphérique κ : conductivité thermique; T_f : température de fusion ; T_v : température de vaporisation; D_t : diffusivité thermique.

Elément	κ (W/m/K)	T_f (K)	T_v (K)	D_t (cm ² /s)
Au	320	1 337	3 129	1,3
Ta	57,5	3 290	5 731	0,3
Si	148	1 683	3 173	0,9

Nous avons montré au chapitre III, que la température du chauffage du laser atteint son maximum après 4 ns de l'interaction laser-matière (cf. *chapitre III, partie II.1*). Pour une fluence laser de 100 mJ/cm², la distribution latérale de la température de chauffage $T(r, z = 0, \tau = 4 \text{ ns})$ induite par le champ proche à la surface d'un échantillon d'or est présenté figure IV-17.

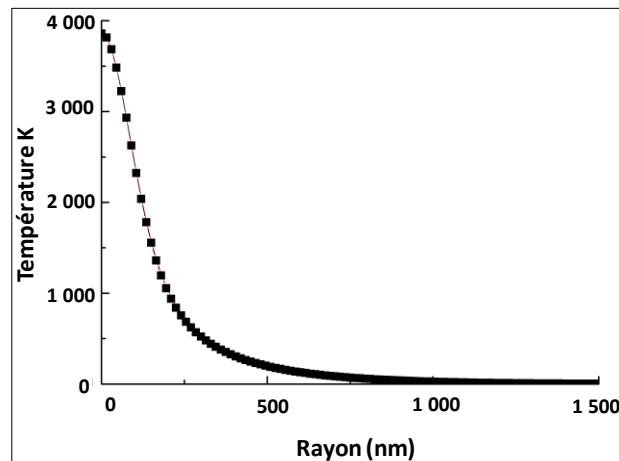


Figure IV-17 : Distribution de la température de chauffage induite par le champ proche. La pointe est en silicium revêtu de diamant, rayon de courbure 100 nm, échantillon d'or.

L'évolution de la température sur la surface de l'or a été calculée par modélisation de la température du laser dans les conditions d'ablation en champ proche grâce au deuxième code de modélisation présenté au chapitre III. La température maximale atteinte à $r = 0$ est supérieure aux températures de fusion et de vaporisation de l'or ce qui aboutit à l'ablation de la matière.

Nous pouvons remarquer à partir du tableau IV-4 que les températures de fusion et de vaporisation du tantale sont plus grandes que celles de l'or (environ un facteur 2). Quant au silicium, les températures de fusion et de vaporisation sont proches de celles de l'or. Pour les

différents nombres de tirs appliqués (de 1 à 200 tirs), les diamètres des cratères formés sur l'or et le silicium peuvent être considérés du même ordre de grandeur. Ce comportement peut être lié aux températures de fusion et de vaporisation presque similaires des deux matériaux. Pour le tantale, les températures de fusion et de vaporisation plus importantes ainsi que sa faible diffusion thermique peuvent être à l'origine de la réduction des diamètres des cratères par rapport aux diamètres des cratères de l'or et du silicium.

Cependant, le chauffage de la surface du matériau induit par le laser en ablation par champ proche dépend non seulement des propriétés physico-chimiques des matériaux mais aussi de la nature et de la forme de la pointe, du coefficient d'amplification du champ électrique du laser, des plasmons de surface pour les échantillons conducteurs [5, 21]...

La figure IV-18 montre l'image en trois dimensions d'un cratère obtenu sur l'échantillon de silicium après 200 tirs laser. Le cratère présente un diamètre à mi-hauteur d'environ 230 nm et une profondeur de 18 nm.

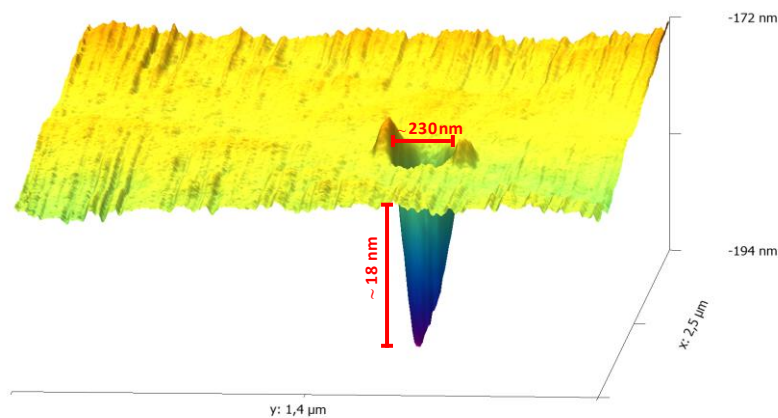


Figure IV-18 : Image tridimensionnelle d'un cratère de 200 tirs laser obtenu sur un échantillon de silicium (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'échelle est différente selon les axes.

II.4.2 Influence sur la quantité de matière ablatée

Dans l'objectif d'analyser la matière ablatée par ICPMS après ablation, l'influence de cumuls de nombre de tirs sur la masse ablatée a été exploitée pour les trois échantillons. La figure IV-19 montre la variation de la quantité de matière ablatée en fonction de nombre de tirs lasers sur les échantillons d'or, de tantale et de silicium.

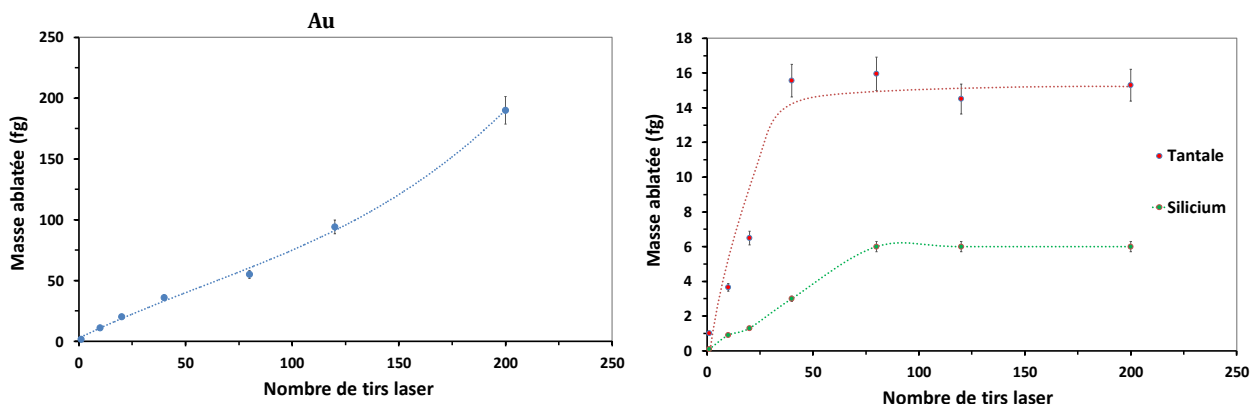


Figure IV-19 : Variation de la masse ablatée (fg) en fonction de nombre de tirs appliqués sur l'or, le tantale et le silicium (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95 % est de 8 % pour 4 mesures différentes.

La variation de la masse ablatée dépend de la variation du diamètre et de la profondeur des cratères en fonction de nombre de tirs laser. Pour une même position de la pointe au-dessus de la surface de l'échantillon, le cumul de tirs a montré son influence sur l'augmentation de la quantité de matière ablatée. Pour l'or, la masse ablatée évolue de façon quasi-linéaire de 2 fg pour un seul tir laser à environ 190 fg après 200 tirs laser. La masse ablatée du tantale augmente de 1 fg environ pour un seul tir jusqu'à une valeur de 15 fg après 40 tirs pour rester constante jusqu'à 200 tirs. Quant au silicium, après 60 tirs laser, sa masse ablatée est la plus faible et elle est de l'ordre de 6 fg environ et reste constante jusqu'à 200 tirs. La quantité de matière ablatée ainsi que le nombre d'atomes correspondants sont présentés tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Tableaux de quantité de matière et du nombre d'atomes après un et deux tirs laser.

Masse ablatée (fg)		
Nombre de tirs	1	200
Or	~ 2,2	~ 190
Tantale	~ 1,1	~ 15
Silicium	~ 0,12	~ 6

Nombre d'atomes		
Nombre de tirs	1	200
Or	~ 6 x 10 ⁶	~ 6 x 10 ⁸
Tantale	~ 3 x 10 ⁶	~ 5 x 10 ⁷
Silicium	~ 2,5 x 10 ⁶	~ 1 x 10 ⁸

Cette masse ablatée sera ensuite transportée vers l'ICPMS pour l'analyse élémentaire. L'estimation de la masse ablatée est ainsi d'une grande importance analytique. La comparaison de la masse théorique ablatée à la quantité détectée par l'ICPMS permettra d'évaluer l'efficacité de transport des particules ainsi que l'efficacité d'ionisation et d'atomisation de ces particules dans le plasma. Des premiers essais de caractérisation de particules et d'analyse en ICPMS (en mode offline) ont été réalisés sur l'échantillon d'or et seront discutés dans le chapitre V.

Nous pouvons conclure que dans nos conditions expérimentales, l'ablation laser en champ proche a été mise en évidence pour les trois échantillons testés. Les cratères les plus profonds et les plus larges ainsi que la plus importante quantité de matière ont été obtenus avec l'échantillon d'or. Après 200 tirs laser, un cratère de dimensions 440 nm de diamètre à la surface et de 65 nm de profondeur a été obtenu sur l'échantillon d'or aboutissant à la formation d'environ 190 fg d'or. Après 400 tirs laser et pour une profondeur maximale de 125 nm, une quantité de matière d'environ 500 fg est estimée pour l'or. Pour le tantale et le silicium, les masses estimées sont respectivement de 15 fg de tantale et de 6 fg de silicium pour 200 tirs laser.

Les dimensions des cratères influencent d'une part la quantité de matière ablatée et d'autre part la résolution latérale atteinte lors de l'ablation en champ proche. Pour des essais de nano-usinage sur des échantillons métalliques (couche d'or sur un substrat en silicium), Chimmalgi et al. [10] ont montré une résolution latérale de l'ordre de 10 nm lors de l'ablation laser en mode apertureless. Cependant, aucune détection de la matière n'a été envisagée. D'autres auteurs [22, 23] ont montré qu'en raison de petites dimensions des cratères, l'analyse de la matière ablatée n'a pas été possible. Cependant dans notre travail, même si le cumul de tirs est fait au dépend de la résolution, notre objectif est d'analyser la matière ablatée. Il s'agit donc de faire un compromis assurant la détection de la matière ablatée et une résolution sub-longueur d'onde.

II.5 Influence de la longueur d'onde du laser

Afin de compléter l'étude multiparamétrique et de vérifier les données obtenues par le code de modélisation concernant l'effet du coefficient d'absorption sur l'efficacité d'ablation, les essais d'ablation ont été réalisés pour une longueur d'onde différente $\lambda = 532$ nm avec le même laser. Le coefficient d'absorption des matériaux et notamment celui du silicium varie aux deux longueurs d'onde 266 nm et 532 nm. Le même trajet optique a été adapté, seuls

l'atténuateur, les miroirs et la lame demi-onde ont été remplacés afin qu'ils soient adéquats à la longueur d'onde de 532 nm. Les mêmes pointes Si revêtues de diamant dopé au bore ont été utilisées et les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales afin de conserver tous les paramètres constants et d'étudier seulement l'effet de la longueur d'onde. Dans la partie suivante, nous présentons les résultats obtenus sur les trois échantillons testés (or, tantale et silicium). Ces résultats seront ensuite interprétés et discutés.

II.5.1 Echantillon d'or

Pour l'or, les essais d'ablation ont été réalisés avec un seul tir laser et pour des tirs cumulés. La figure IV-20 présente la profondeur des cratères obtenus après une impulsion laser sur un échantillon d'or en fonction de la distance pointe-échantillon et de la longueur d'onde du laser.

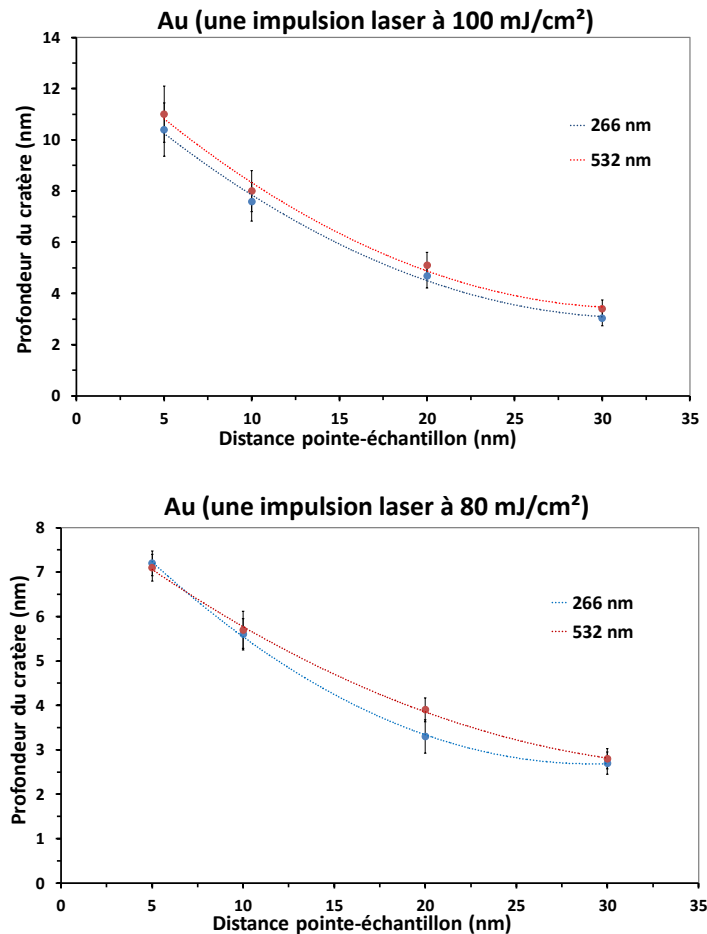


Figure IV-20 : Comparaison de la profondeur du cratère obtenu sur un échantillon d'or en fonction de la distance pointe-échantillon et de la longueur d'onde du laser : a) fluence laser 100 mJ/cm² b) fluence laser 80 mJ/cm². L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95 % est de 8 % pour 6 mesures différentes.

Quatre valeurs de fluence ont été testées : 100, 80, 40 et 20 mJ/cm². Pour une impulsion laser, en conservant tous les paramètres expérimentaux constants (distance pointe-échantillon, nature de la pointe...), les profondeurs des cratères obtenus avec les deux longueurs d'onde testées sont similaires. Quelle que soit la fluence laser utilisée, la variation de la profondeur en fonction de la distance pointe-échantillon et de la fluence laser suit le même comportement pour les longueurs d'onde de l'ultraviolet et du domaine visible. Quant aux diamètres des cratères, pour une seule impulsion, ils varient entre 100 et 120 nm.

Des essais de cumuls de tirs ont été également réalisés. La comparaison des profondeurs des cratères en fonction de nombre de tirs laser pour les deux longueurs d'onde est présentée figure IV-21.

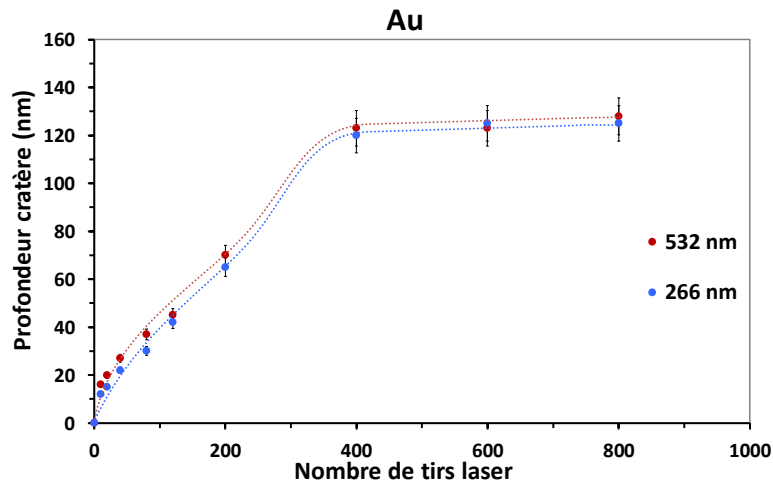


Figure IV-21 : Comparaison de la profondeur des cratères obtenus sur un échantillon d'or en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 5% pour 4 mesures différentes.

La profondeur des cratères à tirs cumulés augmente avec le nombre de tirs laser pour les deux longueurs d'onde. Comme dans le cas des cratères formés avec une seule impulsion laser, la différence de profondeur des cratères à tirs cumulés pour les deux longueurs d'onde n'est pas significative. Afin de comparer l'influence de la longueur d'onde sur les diamètres des cratères, la figure IV-22 montre la variation des diamètres à mi-hauteur des cratères obtenus pour différents tirs cumulés avec les deux longueurs d'onde.

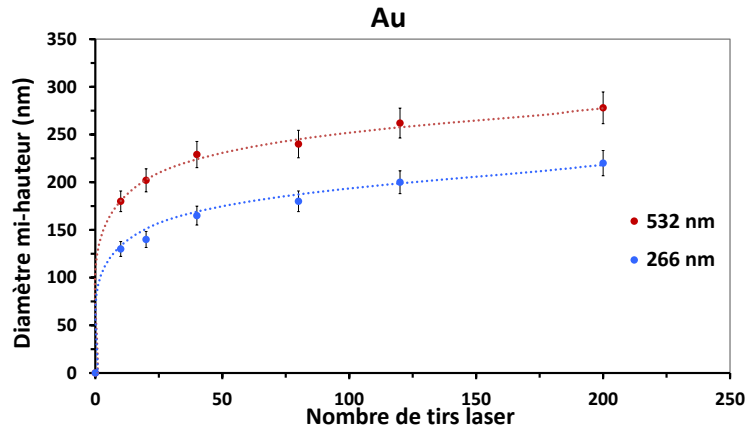


Figure IV-22 : Comparaison du diamètre à mi-hauteur des cratères obtenus sur un échantillon d'or en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm²). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 5% pour 4 mesures différentes.

Les cratères obtenus avec la longueur d'onde de 532 nm sont plus larges que ceux obtenus à la longueur d'onde de 266 nm. Une différence de 40 à 50 nm environ est observée pour les diamètres à mi-hauteur ainsi que pour les diamètres mesurés à la surface.

II.5.2 Echantillon de tantale

Les essais de cumuls de tirs ont été réalisés sur l'échantillon de tantale pour les deux longueurs d'onde. Cependant, comme déjà indiqué, la rugosité de surface de tantale, même après polissage, a empêché les essais d'ablation pour une seule impulsion laser.

La figure IV-23 présente les résultats de la variation de la profondeur des cratères pour les deux longueurs d'onde.

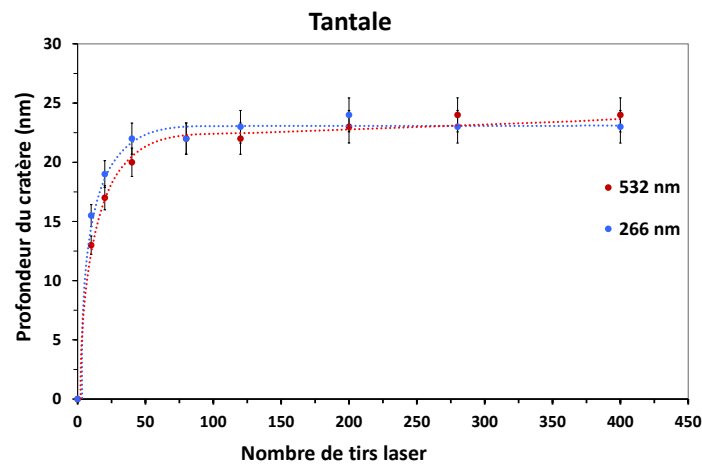


Figure IV-23 : Comparaison de la profondeur des cratères obtenus sur un échantillon de tantale en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde (distance pointe-échantillon 5 nm,

fluence 80 mJ/cm^2). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95% est de 5% pour 4 mesures différentes.

Comme pour l'échantillon d'or, dans nos conditions expérimentales et pour le même nombre de tirs, la profondeur des cratères formés sur l'échantillon de tantale est similaire à celle des cratères obtenus à 266 nm. La figure IV-24 présente la variation du diamètre des cratères mesurés en surface de l'échantillon de tantale pour les deux longueurs d'onde du laser.

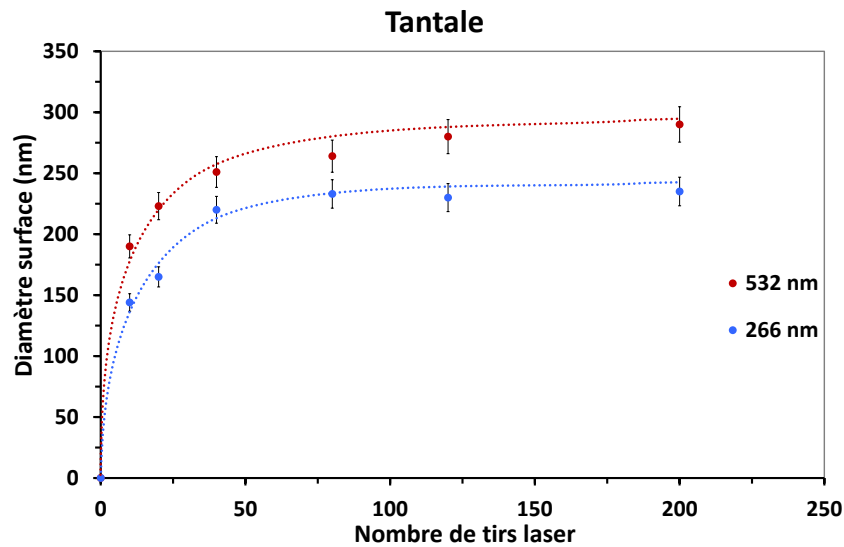


Figure IV-24 : Comparaison du diamètre en surface des cratères obtenus sur un échantillon de tantale en fonction du nombre de tirs laser et pour deux longueurs d'onde (distance pointe-échantillon 5 nm, fluence 80 mJ/cm^2). L'incertitude sur la mesure à un niveau de confiance de 95 % est de 5 % pour 4 mesures différentes.

Les diamètres à mi-hauteur du tantale n'ont pas montré une différence notable entre les deux longueurs d'onde contrairement à l'échantillon de l'or (figure IV-23). Cependant les diamètres en surface des cratères de tantale et de l'or étaient plus larges avec la longueur d'onde 532 nm par rapport à la longueur d'onde 266 nm. Ces résultats seront discutés ultérieurement (partie II.5.4).

II.5.3 Echantillon de silicium

Le troisième échantillon testé en ablation laser en champ proche à 532 nm est le silicium. L'ablation du silicium a montré un comportement complètement différent d'une part par rapport à l'ablation à 266 nm, et d'autre part par rapport à l'or et au tantale à 532 nm. Des essais d'ablation pour une seule impulsion laser et pour différents cumuls de tirs ont été réalisés. Les résultats des essais d'ablation avec une impulsion laser sont présentés figure IV-25.

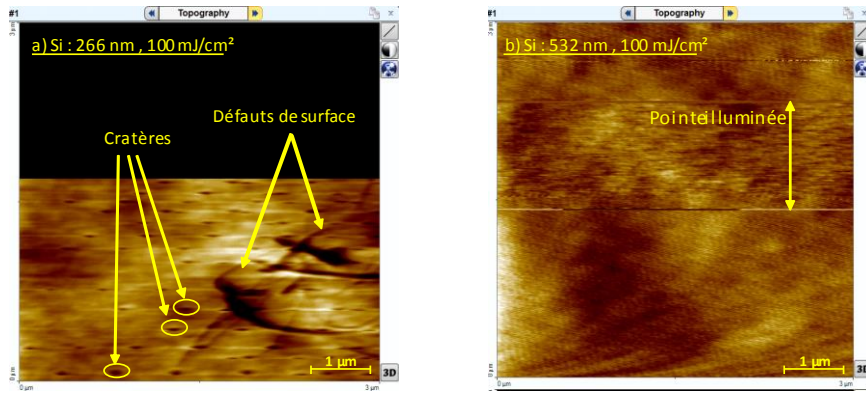


Figure IV-25 : Comparaison de l'ablation laser en champ proche avec une seule impulsion laser sur un échantillon de silicium pour deux longueurs différentes 266 et 532 nm (distance pointe-échantillon 5 nm).

Nous remarquons que la zone de l'échantillon dans laquelle la pointe a été illuminée par un faisceau laser à 532 nm est différente de la zone non affectée (figure IV-25-b). Cependant, malgré la différence entre les deux zones, nous ne pouvons pas observer de vrais cratères séparés comme dans le cas de l'ablation à 266 nm (figure IV-25-a). Il se peut que la zone ablatée par champ proche soit chauffée ou modifiée directement par le laser car la fluence utilisée est proche de la valeur du seuil d'ablation du silicium. À une fluence de 80 mJ/cm², aucune différence n'a été observée entre la zone ablatée et la zone non ablatée.

Les essais de cumuls de tirs ont été également effectués sur le silicium à la longueur d'onde de 532 nm et avec une fluence de 80 mJ/cm². La figure IV-26 montre un exemple de cumuls de 40 tirs sur un échantillon de silicium à 532 nm ainsi que la comparaison de l'état de surface du silicium après ablation à 532 nm et 266 nm.

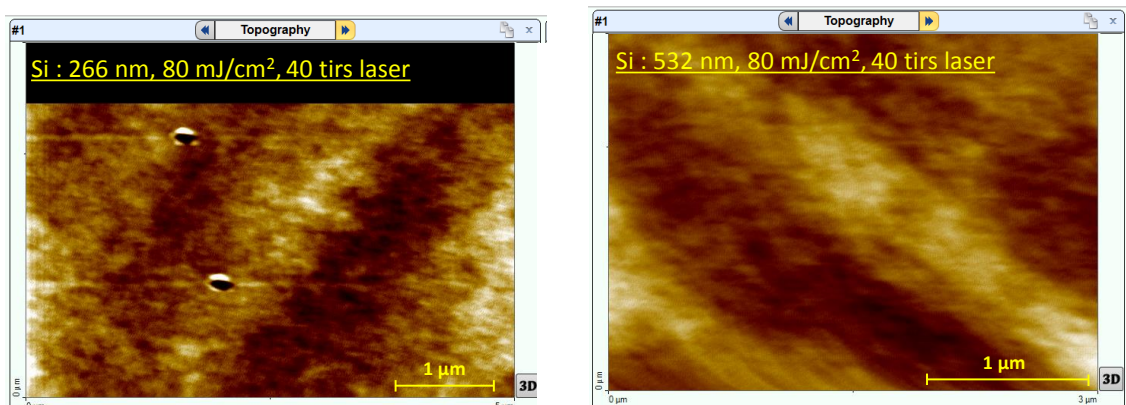


Figure IV-26 : Comparaison des cratères à 40 tirs cumulés sur un échantillon de silicium pour deux longueurs d'onde différentes 266 et 532 nm (distance pointe-échantillon 5 nm).

En cumulant 40 tirs sur un échantillon de silicium à 532 nm, aucun cratère n'est mis en évidence. Nous avons cumulé jusqu'à 120 tirs laser sur l'échantillon de silicium et aucun cratère n'a été observé contrairement à l'ablation à 266 nm.

Cependant, après un cumul de 200 tirs, une différence a été remarquée. La figure IV-27 présente le profil de deux cratères obtenus sur un échantillon de silicium après 200 tirs, l'un avec une longueur d'onde 266 nm et l'autre à 532 nm.

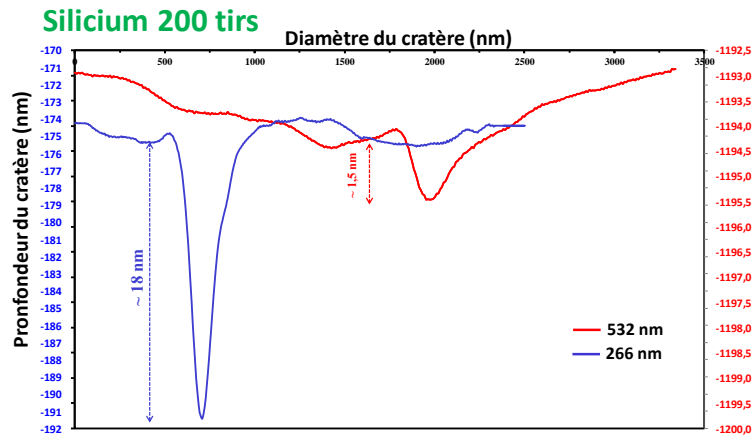


Figure IV-27 : Cratères obtenus sur un échantillon de silicium après 200 tirs laser pour les deux longueurs d'onde 266 et 532 nm.

Après 200 tirs laser, le cratère obtenu à 532 nm présente une profondeur de l'ordre de 2 nm par rapport à une profondeur de 18 nm pour le cratère obtenu à 266 nm (figure IV-27). Pour les essais de 400 tirs, la profondeur du cratère de silicium à 532 nm reste aux environs de 2 nm. Lors de l'ablation laser en champ proche, le silicium présente un comportement complètement différent selon la longueur d'onde du laser. Un résultat similaire a été obtenu par Russo et al. [22, 24]. En travaillant sur l'ablation en champ proche du silicium avec un laser femtoseconde et pour deux longueurs d'onde différentes 400 et 800 nm, les auteurs ont montré un comportement différent du silicium : à 400 nm, des cratères ont été mis en évidence alors qu'à 800 nm, aucun cratère n'a été observé mais des protubérances de surface ont été formées quel que soit le nombre de tirs laser appliqué. Les explications données par les auteurs sont discutées et comparées à nos conditions dans la partie suivante.

II.5.4 Discussion des résultats de l'ablation laser en champ proche à 532 nm

De ce qui a été présenté précédemment dans la partie II.5, nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- l'ablation laser en champ proche a été mise en évidence pour les deux longueurs d'onde 266 nm et 532 nm sur les échantillons d'or et de tantale. Pour différents nombre de tirs avec ces deux longueurs d'onde, la profondeur des cratères n'est pas significativement différente pour les deux échantillons. Concernant les diamètres des cratères, les deux échantillons ont montré un élargissement en surface des cratères à 532 nm comparé à la longueur d'onde 266 nm. Seul l'échantillon d'or a montré un élargissement des cratères à mi-hauteur après ablation laser à 532 nm.

- pendant l'ablation, l'échantillon du silicium a montré une dépendance avec la longueur du laser. À 266 nm, des cratères nanométriques ont été obtenus sur l'échantillon de silicium et les dimensions de ces cratères évoluent en cumulant des tirs. À 532 nm, aucun cratère n'a été observé sur le silicium.

La discussion de ces résultats se base sur les données fournies par le code de modélisation "Laser Ablation" présenté au chapitre III. Pour rappel, ce code permet de modéliser la température du chauffage du laser sur la surface de l'échantillon. La température est suivie durant et après l'impulsion laser en fonction du temps et des paramètres de l'échantillon. Il a été montré avec ce code, que lorsque la zone de chauffage est réduite (tache d'interaction de 20 nm environ, zone assimilée au cas du champ proche), le chauffage du laser est localisé en diamètre et en profondeur. De plus, nous avons montré au chapitre III, qu'en raison du chauffage très localisé induit par le laser sur la surface de l'échantillon, l'ablation semble être dominée par une diffusion thermique tridimensionnelle et par le coefficient d'absorption des matériaux contrairement à l'ablation classique dominée par une diffusion thermique unidimensionnelle liée à la durée d'impulsion laser.

Afin de comparer les résultats obtenus sur les différents matériaux pour les deux longueurs d'onde, nous présentons dans le tableau IV-6 les coefficients d'absorption optique des différents matériaux pour les deux longueurs d'onde.

Tableau IV-6 : Coefficient d'absorption α des matériaux en fonction de la longueur d'onde.

Matériau	Coefficient d'absorption α (μm^{-1})	
	266	532
Longueur d'onde (nm)		
Au	~ 78	~ 50
Ta	~ 94	~ 44
Si	~ 209	~ 1

Nous pouvons remarquer que le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde du laser et de la nature du matériau. Le silicium présente une différence très significative du coefficient d'absorption qui passe de $209 \mu\text{m}^{-1}$ à 266 nm à environ $1 \mu\text{m}^{-1}$ à la longueur d'onde 532 nm . Le rapport des coefficients d'absorption entre les deux longueurs d'onde $\alpha_{532}/\alpha_{266}$ est d'environ 1,6 pour l'or, 2 pour le tantale et 200 pour le silicium.

À 532 nm , le dépôt d'énergie par volume de matériau pour le silicium est significativement différent par rapport à l'or et au tantale. En se basant sur les équations de chauffage induit par laser du code de modélisation présenté au chapitre III, la distribution de la source de chauffage $Q(t, x, y, z)$ est proportionnelle au coefficient d'absorption du matériau α . Pour le silicium, la différence significative du coefficient d'absorption aux deux longueurs d'ondes, engendre un chauffage moins important à 532 nm par rapport au chauffage induit à 266 nm . Cette différence significative du coefficient d'absorption du silicium est à l'origine de la quasi-absence des cratères à 532 nm . Un comportement similaire a été montré sur le silicium par Russo et al. [22, 24] pour des essais d'ablation laser en champs proche (mode aperture) avec un laser femtoseconde et pour les deux longueurs d'onde 400 et 800 nm . Les auteurs ont mis en évidence une ablation et une formation des cratères uniquement à la longueur d'onde de 400 nm . Les auteurs ont expliqué ce résultat en se basant sur la longueur de pénétration optique ($L\alpha = 1/\alpha$) dépendante de chacune des deux longueurs d'onde ($L\alpha = 164 \text{ nm}$ pour 400 nm et $L\alpha = 25,5 \mu\text{m}$ pour 800 nm). Nos essais montrent un comportement du silicium en accord avec le code de modélisation ce qui permet de valider les résultats de ce code et de confirmer que le coefficient d'absorption du matériau est l'un des paramètres cruciaux agissant sur l'ablation laser en champ proche dans nos conditions d'ablation.

Quant à l'or et au tantale, la différence de leurs coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde, ne semble pas être très significative sur l'efficacité d'ablation vu la similarité des profondeurs pour les deux longueurs d'onde. Cependant, les deux matériaux ont montré un élargissement des cratères en surface à 532 nm . Ce comportement est en accord avec la littérature [4] qui montre une dépendance de la zone d'amplification du champ électrique avec la longueur d'onde. Les auteurs ont montré une expansion de la zone du champ proche qui devient plus large avec une longueur d'onde du laser plus grande. Par contre, à 532 nm , seul l'or a montré un élargissement des cratères à mi-hauteur contrairement au tantale qui a présenté des dimensions à mi-hauteur très proches pour les deux longueurs d'onde. Nous n'avons pas d'explications concrètes justifiant ce comportement qui pourrait

être lié aux propriétés des matériaux, aux phénomènes différents d'amplification du champ proche pour le tantale et l'or... Donner une explication précise en se basant uniquement sur les propriétés des matériaux serait restrictif, car la possibilité d'interaction entre ces différents processus sur le phénomène d'ablation peut être envisagée. Pour aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, une modélisation physique plus complète est indispensable.

II.5.5 Influence de la longueur d'onde sur la quantité de matière ablatée

L'influence de la longueur d'onde du laser sur la quantité de matière ablatée a été exploitée pour les échantillons d'or et de tantale. Le bilan de la masse ablatée issue des cratères à tirs cumulés pour les deux longueurs d'onde testées est présenté tableau IV-7.

Tableau IV-7 : *Quantité de masse ablatée d'or, de tantale et du silicium à 266 et 532 nm en fonction de nombre de tirs laser. L'incertitude sur la masse ablatée à un niveau de confiance de 95% est de 10% pour 4 mesures différentes.*

Masse ablatée (fg)						
Nombre de tirs	Or		Tantale		Silicium	
	266 nm	532 nm	266 nm	532 nm	266 nm	532 nm
10	~ 11	19	~ 4	~ 6	~ 1	-
20	~ 20	30	~ 7	~ 11	~ 1,2	-
40	~ 36	55	~ 15	~ 16	~ 3	-
80	~ 55	85	~ 16	~ 19	~ 6	-
120	~ 94	108	~ 15	~ 21	~ 6	-
200	~ 190	234	~ 15	~ 24	~ 6	~ 0,3

Nous constatons que la longueur d'onde présente une influence sur la quantité de matière ablatée. Pour les deux échantillons, une quantité de matière ablatée plus importante est obtenue à la longueur d'onde 532 nm. Les cratères formés sur l'or et le tantale étant plus larges pour une ablation à 532 nm par rapport à celle réalisée à 266 nm, cela explique la différence de quantité de matière ablatée aux deux longueurs d'onde.

Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus en ablation laser en champ proche ont été présentés et discutés. Cette technique d'ablation a été mise en évidence sur trois échantillons : l'or, le tantale et le silicium. Une étude multiparamétrique a été réalisée et les résultats correspondants à l'influence de chacun des paramètres ont été présentés. Les paramètres exploités sont la nature et les dimensions de la pointe, la nature de l'échantillon, la distance pointe-échantillon, la fluence laser, le nombre de tirs laser et la longueur d'onde du laser.

Les résultats montrent une relation entre les diamètres des cratères obtenus pour un seul tir laser et le diamètre de la pointe utilisée : le cratère est plus large si le rayon de courbure de la pointe utilisée est plus important. La nature de la pointe et de l'échantillon joue un rôle essentiel sur l'amplification du champ électrique du laser : le caractère conducteur favorise davantage l'amplification du champ électrique et aboutit à des cratères plus profonds. Les cratères obtenus sur l'échantillon d'or ont montré une profondeur plus importante par rapport aux échantillons de tantale et de silicium. Pour un tir laser à 100 mJ/cm^2 , un cratère de diamètre entre 100 et 120 nm a été obtenu pour l'or, le tantale et le silicium. Quant à la profondeur, elle est de l'ordre de 10 nm pour l'or, 8 nm pour le tantale et 5 nm pour le silicium.

Les essais ont montré que la profondeur des cratères dépend directement de la distance pointe échantillon : pour une fluence de 100 mJ/cm^2 et après un seul tir laser, la profondeur du cratère de silicium diminue de 5 à 2 nm lorsque la distance pointe-échantillon augmente de 5 à 30 nm. De même, les résultats montrent que la fluence du laser agit sur la profondeur des cratères : pour un seul tir laser sur l'échantillon d'or, la profondeur du cratère diminue de 10 à 2 nm lorsque la fluence laser diminue de 100 à 20 mJ/cm^2 .

Les essais de cumuls de tirs ont permis d'observer un élargissement des cratères et des profondeurs plus importantes en fonction de nombre de tirs appliqués. Les dimensions des cratères obtenus sont dépendantes de la nature de l'échantillon. Pour un même nombre de tir, l'or présente des cratères plus profonds. Cependant, chacun des matériaux a montré un comportement différent vis-à-vis de l'ablation laser selon ses propres paramètres physico-chimiques. Cette partie a été discutée et des hypothèses pouvant être à l'origine de ce comportement ont été présentées.

À 266 nm et pour un seul tir laser, une masse d'environ 2 fg d'or a été estimée par le calcul pour une masse d'environ 190 fg après 200 tirs laser. La masse du tantale a augmenté de 1 fg environ pour un seul tir à 15 fg après 200 tirs laser. Quant à la masse de silicium, elle a augmenté de 0,12 fg environ à 6 fg après 200 tirs laser.

L'influence de la longueur d'onde sur l'efficacité d'ablation et sur les dimensions des cratères a été étudiée. Les essais d'ablation ont été réalisés à 266 nm et à 532 nm. Les cratères obtenus sur l'or et le tantale ont été similaires en termes de profondeur de cratères. Quant aux diamètres, les deux échantillons ont montré un élargissement de cratères en surface à la longueur d'onde de 532 nm d'environ 40 à 50 nm par rapport aux dimensions obtenues à 266 nm. Le silicium a présenté un comportement complètement différent aux deux longueurs d'onde. L'ablation laser en champ proche n'a pas été observée pour le silicium à 532 nm. En se basant sur le code de modélisation développé dans notre laboratoire, nous pouvons remarquer que le coefficient d'absorption du silicium varie significativement de $209 \mu\text{m}^{-1}$ à $1 \mu\text{m}^{-1}$ en passant de 266 nm à 532 nm. Due à la différence du coefficient d'absorption du silicium, le chauffage du laser est moins efficace à 532 nm (la fluence laser étant la même pour les deux longueurs d'onde). Ceci est à l'origine de la quasi-absence des cratères sur le silicium. Ce résultat permet de valider les données du code et de confirmer qu'en champ proche, le chauffage induit par le laser est localisé et l'ablation est dépendante du coefficient d'absorption du matériau contrairement à l'ablation classique qui dépend de la diffusivité thermique de l'échantillon et de la durée d'impulsion du laser.

Finalement, comme dans le cas de l'ablation laser "classique", il est également nécessaire de caractériser les particules ablatées et d'étudier l'influence des différents paramètres sur leurs formes, leurs mécanismes de formation, leur tailles.... Ce sujet fait l'objet du chapitre suivant qui présente les premiers essais de caractérisation des particules par microscopie électronique à transmission ainsi que les premières analyses de la matière ablatée en champ proche.

Références bibliographiques

- [1] ROHDE C. A., WARE H., MACMILLAN F., MELADZE M., SIMPSON M. C. Selective gold film removal from multi-layer substrates with nanosecond UV pulsed laser ablation. *Applied Physics A*, 2013, 111, 531 - 537.
- [2] ZHUANG Q., ISHIGOH K., TANAKA K., KAWANO K., NAKATA R., Laser Silicon Ablation Studied by Time-of-Flight Mass Spectrometry: Generation of Si Ions and Neutrals and Their Translational Properties. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34, L 248 - L 251.
- [3] TORRISI L., CARIDI F., PICCIOTTO A., MARGARONE D., BORRIELLI A. Particle emission from tantalum plasma produced by 532 nm laser pulse ablation. *Journal of Applied Physics*, 100, 2006, p. 093306-1-7
- [4] LU Y.F., MAI Z.H., CHIM W.K. Electromagnetic Calculations of the Near Field of a Tip under Polarized Laser Irradiation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38, p. 5910-5915
- [5] ANDERSON N., BOUHELIER A., NOVOTNY L. Near-field photonics: tip-enhanced microscopy and spectroscopy on the nanoscale, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2006, 8, p. 227-233.
- [6] MARTIN O.J.F, CHRISTIAN G. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. *Applied Physics Letters*, 1997, 70, p. 705-707.
- [7] HARTSCHUH A. Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47, p. 8178-8191.
- [8] KIRSANOV A., KISELEV A., STEPANOV A., POLUSHKIN N. Femtosecond laser-induced nanofabrication in the near-field of atomic force microscope tip, *Journal of Applied Physics*, 2003, 94, p. 6822-6826.
- [9] ROYER P., LERONDEL G., BACHELOT R. Near-field optical patterning and structuring based on local-field enhancement at the extremity of a metal tip. *Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362, p. 821-842.
- [10] CHIMMALGI A., CHOI T.Y., GRIGOROPOULOS C.P., KOMVOPOULOS K. Femtosecond laser aperturless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy, *Applied Physics Letters*, 2003, 82, p. 1146-1148.
- [11] ATANASOV P.A, NEDYALKOV N.N, SAKAI T., OBARA M. Localization of the electromagnetic field in the vicinity of gold nanoparticles: Surface modification of different substrates. *Applied Surface Science*, 2007, 254, p. 794-798.
- [12] ROBITAILLE, A. Mécanismes d'ablation du silicium par laser ultrarapide amplifié par des nanostructures plasmoniques, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées Ecole Polytechnique de Montréal, 2009, 109 pages.
- [13] STÖCKLE R., SETZ P., DECKERT V., LIPPERT T., WOKAUN A., ZENOBI R. Pressure Laser Ablation-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2001, 73, p. 1399-1402.

- [14] ZORIY, M.V., KAYSER M., BECKER J.S. Possibility of nano-local element analysis by near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): New experimental arrangement and first application. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 273, p. 151-155.
- [15] ZHU L., GAMEZ G., SCHMITZ T.A., KRUMEICH F., ZENOBI R. Material ejection and redeposition following atmospheric pressure near-field laser ablation on molecular solids, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396, p. 163-172.
- [16] ZORIY, M.V., BECKER J.S. Near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a novel elemental analytical technique at the nanometer scale. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23, p. 23-30.
- [17] GHORAI S., SENEVIRATNE C.A., MURRAY K.K. Tip-Enhanced Laser Ablation Sample Transfer for Biomolecule Mass Spectrometry, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2015, 26, p. 63-70.
- [18] MILNER A.A., KAIYIN Z., YEHIAM P. Floating Tip Nanolithography. *Nanoletters*, 2008, 8, p. 2017-2022.
- [19] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition, Editor-in-Chief: W. M. Haynes, 2016-2017.
- [20] MAI Z.H., LU Y.F., HUANG S.M., CHIM W.K., PAN J.S. Mechanism of laser-induced nanomodification on hydrogen-passivated Si (100) surfaces underneath the tip of a scanning tunneling microscope, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2000, 18, p. 1853-1857.
- [21] LIAO P.F., WOKAUN A. Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76, p. 751-752.
- [22] ZORBA V., MAO X.L., RUSSO R.E. Optical far- and near-field femtosecond laser ablation of Si for nanoscale chemical analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396, p. 173-180.
- [23] SAMEK O. Ultra-short laser pulse ablation using shear-force feedback: Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy feasibility study. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60, p. 1225-1229.
- [24] ZORBA V., MAO X., RUSSO R.E. Laser wavelength effects in ultrafast near-field laser nanostructuring of Si. *Applied Physics Letter*, 2009, 95, p. 041110-1 – 041110-3.

Chapitre V : Analyse et caractérisation des particules issues de l'ablation laser en champ proche

I. Généralités sur les cellules d'ablation	159
II. Collecte des particules sans cellule d'ablation	161
II.1 Approche théorique	161
II.2 Collecte de particules	162
II.3 Compromis et contraintes à prendre en considération	163
III. Premiers essais d'analyse par ICPMS	164
IV. Premiers essais de caractérisation des particules par microscopie électronique à transmission	167
V. Autres moyens de caractérisation de particules	172
Conclusion	173
Références bibliographiques.....	174

Chapitre V : Analyse et caractérisation des particules issues de l'ablation laser en champ proche

L'étude multiparamétrique de l'ablation laser en champ proche a permis d'identifier les conditions expérimentales assurant la meilleure efficacité d'ablation pour les matériaux testés et les quantités de matière ablatées pour analyse ultérieure par ICPMS.

Dans ce chapitre, nous présentons les premiers essais de collecte et d'analyse des particules ablatées par ICPMS ainsi que les premiers tests de caractérisation des particules issues de l'ablation laser en champ proche. Tous les essais d'ablation présentés dans ce chapitre sont effectués à la longueur d'onde 266 nm.

I. Généralités sur les cellules d'ablation

D'une façon générale, le couplage de l'ablation laser avec l'ICPMS se fait par l'intermédiaire d'une interface constituée d'une cellule d'ablation et des tubes de connexion. La cellule est traversée par un gaz vecteur (argon ou hélium) assurant le transport des particules vers la torche de l'ICPMS via les tubes de connexion. L'interface doit être conçue de façon à minimiser les pertes de particules et d'assurer un transport rapide des particules de la zone d'ablation vers la torche à plasma de l'ICPMS [1]. La géométrie de la cellule ainsi que les caractéristiques des tubes (nature, diamètre interne...) affectent l'efficacité de transport et l'intensité du signal mesuré par l'ICPMS [1].

Les cellules d'ablation peuvent être divisées en deux familles : cellules fermées et cellules ouvertes [2]. La cellule fermée permet de réduire les pertes de particules mais limite les dimensions de l'échantillon à tester. Cependant, en augmentant les dimensions de ces cellules pour placer des échantillons plus grands, le risque de dispersion de la matière ablatée dans le volume de la cellule est plus important. Une solution est de positionner le corps de la cellule directement en contact avec la surface de l'échantillon, c'est le cas de la cellule ouverte [2, 3]. Elle présente l'avantage de s'affranchir des dimensions de l'échantillon et de réduire le volume mort. Cependant, afin d'assurer le transport des particules vers l'ICPMS avec le minimum de pertes, il faut maintenir une bonne étanchéité au niveau de l'interface échantillon/paroi de la cellule. Les cellules ouvertes peuvent également être utilisées sans

contact [3, 4]. À cause de contraintes d'étanchéité et de complexité de conception, les cellules fermées sont les plus largement répandues [5].

Il n'existe pas de cellule d'ablation universelle mais la géométrie cylindrique est la plus communément utilisée. D'autres géométries existent également, à titre d'exemple, les cellules tubulaires [2, 6], les cellules elliptiques [2], les cellules cubiques [7]... Le choix d'une géométrie de cellule est fonction du type d'analyses requis. Par exemple, en ablation tir à tir et pour une information localisée à la surface de l'échantillon, les cellules de faible volume sont privilégiées afin de réduire la dispersion des aérosols. Cependant, ces cellules sont sujettes à des problèmes de contamination des parois par effet mémoire d'un tir à l'autre. Ce risque limite leur utilisation pour des essais d'ablation en continu où une plus grande quantité de matière est générée. L'influence des dimensions de la cellule notamment son volume ainsi que le nombre et le positionnement des orifices d'entrée et de sortie et le débit de gaz vecteur sur la sensibilité et la reproductibilité des signaux de l'ICPMS ont été largement étudiés dans la littérature [1-8].

L'un des atouts de notre modèle d'AFM est l'espace qu'il offre autour de la pointe permettant l'installation d'un système de récupération de la matière ablatée notamment une cellule d'ablation. D'un point de vue pratique, la conception d'une telle cellule doit être réalisée finement pour diverses raisons : assurer le passage d'un gaz vecteur dont le débit ne fait pas vibrer la pointe, avoir des petits hublots sur la paroi de la cellule permettant l'éclairage de la pointe par le faisceau laser et la visualisation de l'ensemble pointe-échantillon par la caméra de l'AFM, avoir des orifices d'entrée et de sortie de gaz vecteur de taille adaptée à la cellule et aux tuyaux de transport... Un premier prototype de cellule d'ablation a été réalisé en collaboration avec le constructeur Scientec. Cette cellule en téflon et de 10 cm³ de volume, a été conçue spécialement pour notre AFM. Les tests d'ablation laser en champ proche effectués avec ce premier prototype n'ont pas été concluants en raison de difficulté de mise en place de l'échantillon et de la pointe qui se fait par collage. D'autre part, l'utilisation d'échantillons peu épais est limitée pour des contraintes mécaniques. Pour ces raisons, les premiers essais de récupération de la matière ablatée ont été réalisés sans cellule d'ablation.

II. Collecte des particules sans cellule d'ablation

Afin de capter les particules ablatées sans cellule d'ablation, la méthode adoptée consiste à approcher un tube de la source de génération des particules (zone d'interaction pointe-échantillon), opérant soit en mode aspiration soit en mode soufflage.

II.1 Approche théorique^(*)

D'après la littérature [9, 10], lorsqu'un dispositif de captage en mode aspiration ou soufflage est traversé par de l'air à une vitesse initiale de l'air V_0 , il donne naissance à une distribution de vitesses d'air induites V_x .

La vitesse d'air induite en tout point situé à proximité du dispositif de captage dépend du débit d'air initial, de la forme du dispositif de captage, de la distance à l'ouverture de ce dispositif... Les particules présentes dans cette zone de vitesse d'air induite ont plus de chance d'être captées par ce dispositif que les particules en dehors de cette zone. La figure V-1 montre la répartition des vitesses d'air induite devant l'orifice circulaire d'un dispositif d'aspiration.

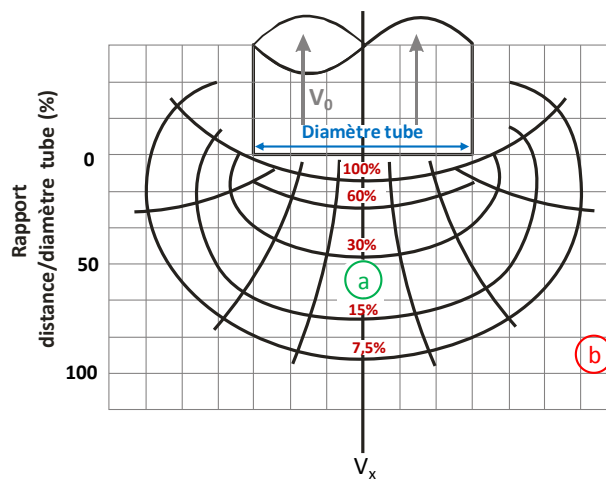


Figure V-1 : Distribution de vitesses d'air induites V_x devant un orifice d'aspiration circulaire [10].

En tout point de l'axe, la vitesse d'air induite V_x est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q = (10 X^2 + A) V_x \quad (1)$$

$$V_x = Q/(10 X^2 + A) \quad (2) \quad \text{et} \quad Q = V_0 \cdot A$$

^(*) Collaboration avec Mr. F. GENSDARMES de l'institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.

Avec V_x : vitesse d'air induite (m/s)

V_0 : vitesse d'air initiale (m/s)

Q : débit d'air aspiré par le dispositif de captage (m^3/s)

A : surface de l'orifice circulaire (m^2)

X : distance entre l'orifice et le point considéré sur l'axe (m)

La vitesse d'air induite décroît rapidement avec la distance au dispositif de captage (figure V-1). Par exemple, à une distance égale au diamètre de l'ouverture (rapport distance/diamètre = 100 %), la vitesse d'air induite est d'environ 7% de la vitesse de l'air initiale V_0 . Selon leur position par rapport au dispositif de captage, les particules acquièrent la même vitesse d'air induite du champ correspondant ce qui assure leur entrainement vers ce dispositif.

Deux points sont à tirer de ce graphique :

- la position **a** de la figure V-1 favorise davantage la collecte des particules que la position **b** hors de la zone d'air induit.

- la collecte des particules est plus importante lorsque la distance séparant le dispositif de captage et la source de génération des particules est plus petite. Une vitesse V_x d'environ 100 % est obtenue pour une distance X égale à 10% du diamètre du dispositif de captage.

Pour un dispositif de captage en configuration soufflage, une vitesse induite d'environ 7% de la vitesse d'air initiale est obtenue pour une distance X égale à 10 fois le diamètre de l'orifice. Cette vitesse est d'autant plus importante que le tube de soufflage est plus proche à la source de génération de particules.

II.2 Collecte de particules

Dans nos conditions d'ablation, le dispositif de captage est un tube en acier inoxydable de 3 mm de diamètre interne et la source de génération de particules est la zone d'interaction pointe-échantillon. Le choix de ce tube est fait en fonction de sa rigidité facilitant sa fixation sans vibration sous l'effet du flux de gaz et de son caractère conducteur qui réduit le risque de pertes des particules par les charges statiques d'un tube isolant.

Les deux moyens de captage de particules sans cellule d'ablation dans nos conditions expérimentales sont présentées figure V-2.

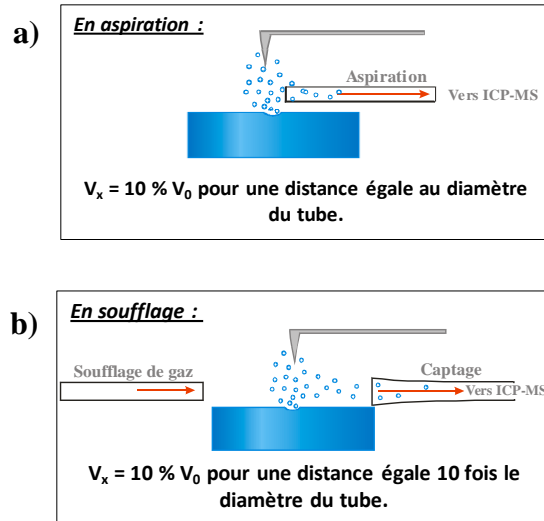


Figure V-2 : Collecte des particules par un tube en mode a) aspiration; b) soufflage.

Afin de satisfaire les conditions de captage des particules, il est important de placer ce tube d'aspiration ou de soufflage le plus proche possible de la pointe AFM. Cependant, pour éviter la vibration de la pointe lors de l'apport de gaz en condition de soufflage, nous avons testé dans un premier temps la configuration d'aspiration de particules.

II.3 Compromis et contraintes à prendre en considération

La figure V-3 montre le montage d'aspiration des particules durant les essais d'ablation en champ proche à l'aide d'un tube en acier inoxydable dont l'extrémité est placée à proximité de la pointe.

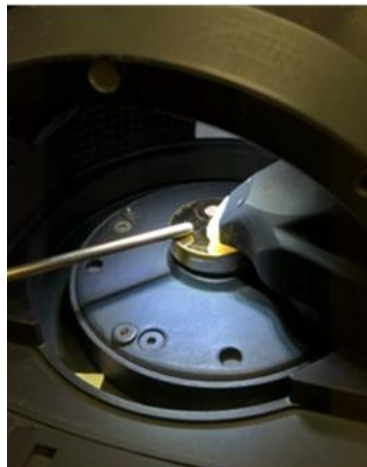


Figure V-3 : Montage pour l'aspiration des particules d'or durant les essais d'ablation en champ proche.

Le placement de ce tube d'aspiration doit répondre aux conditions suivantes :

- d'une part, afin d'assurer une meilleure efficacité de collecte, il faut mettre le tube le plus proche possible de la pointe de l'AFM. En même temps, il faut tenir en compte que la pointe peut vibrer à cause du flux d'air apporté par ce tube.
- d'autre part, le positionnement du tube ne doit pas être dans l'axe optique du laser d'ablation. Il est nécessaire que la pointe soit illuminée de la même façon par le laser d'ablation avec ou sans tube d'aspiration.
- en outre, comme présenté dans le chapitre I (*cf. Chapitre I, partie III.2.1*), les mesures en AFM sont basées sur la détection des forces d'interaction pointe-échantillon assurée par une photodiode. En approchant le tube d'aspiration de la pointe, la réflexion du laser pointeur de l'AFM sur la photodiode ne doit pas être gênée par ce tube.

Il fallait ainsi trouver un compromis pour le positionnement du tube permettant au mieux la récupération des particules ablatées sans affecter l'éclairage de la pointe ou l'efficacité de l'ablation laser en champ proche. Pour les essais de récupération de la matière ablatée, le tube a été mis à 2-3 mm de la pointe de l'AFM donc dans une zone d'induction de vitesse d'air favorisant l'aspiration des particules.

III. Premiers essais d'analyse par ICPMS

Des premiers essais d'analyse "offline" ont été réalisés à partir de l'ablation de l'échantillon d'or. La matière ablatée a été récupérée sur des filtres en nitrate de cellulose (diamètre 25 mm, porosité 0,1 μm) par aspiration à l'aide du tube placé à quelques mm (2 à 3 mm) de la pointe et relié à une pompe à membrane. L'échantillon d'or a été choisi car il présente la quantité de matière la plus importante comparé au tantale et au silicium. Par ailleurs, son abondance à la masse 197 uma est de 100 %. De plus, le risque d'interférence sur l'or en spectrométrie de masse est faible.

Les essais d'aspiration ont été réalisés avec la même méthodologie que pour les premiers essais d'ablation laser en champ proche (*cf. chapitre III, partie II.1*), la pointe balaye une surface de 5 μm de côté, formée de cratères les uns à côté des autres. L'aspiration est effectuée durant toute la durée de l'ablation avec un débit de gaz de 0,2 L/min. La résolution de la cartographie effectuée en même temps que l'aspiration est moins bonne en raison d'une légère vibration résiduelle de la pointe due au flux d'air.

Après ablation et aspiration de la matière, les filtres ont été mis en solution par un mélange d'acide chlorhydrique HCl et d'acide nitrique HNO₃ et ramené à sec afin d'éliminer toute trace de filtre. Ensuite la solution est reprise en milieu HCl/HNO₃.

L'ablation a été effectuée sur une surface de 5 µm x 5 µm avec 512 lignes, la vitesse de balayage de 0,5 ln/s et la fréquence du laser de 10 Hz. Dans ces conditions et pour 512 lignes par cartographie, environ 10 000 cratères sont effectués ce qui correspond à une masse d'environ 20 pg (2 fg/cratère). Pour avoir un nombre plus important de cratère, il suffit de répéter la cartographie dans les mêmes conditions ou de diminuer la vitesse de balayage de la pointe (0,25 ln/s).

Des essais d'aspiration ont été effectués dans l'atmosphère de l'AFM avant ablation, puis en présence du faisceau laser éclairant directement la surface sans la pointe. Pour les essais d'aspiration pendant l'ablation laser en champ proche, la matière ablatée correspondant à environ 25 000 cratères, créé chacun par une seule impulsion, a été captée. La pointe est maintenue à 5 nm de la surface et la fluence est fixée à 100 mJ/cm².

La figure V-4 montre les résultats de la variation du signal d'or en ICPMS pour différentes conditions expérimentales.

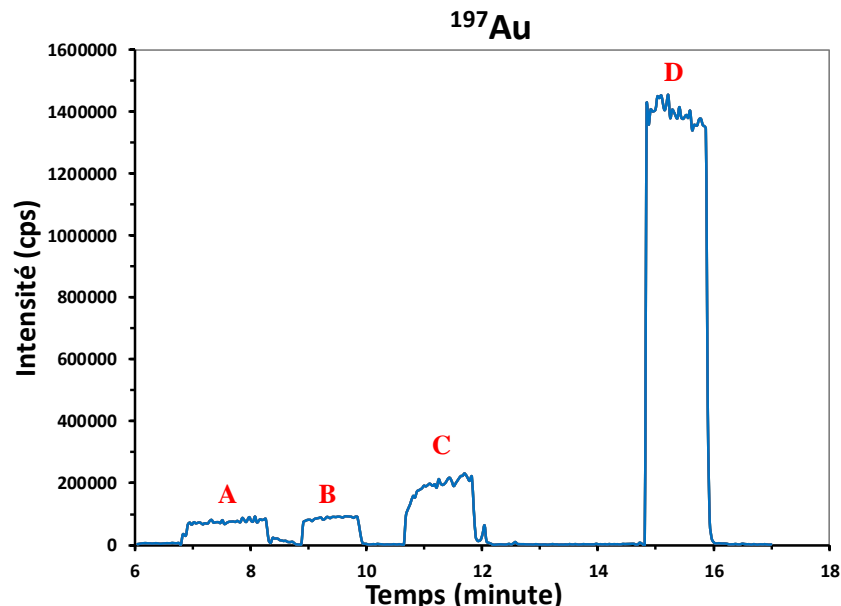


Figure V-4 : Intensité du signal d'or en l'ICPMS

A : blanc du filtre (HCl + HNO₃ + filtre vierge).

B : Aspiration atmosphère sans ablation (HCl + HNO₃ + filtre).

C : Aspiration avec laser seul, pointe AFM retirée (HCl + HNO₃ + filtre).

D : Aspiration durant l'ablation laser en champ proche 25 000 cratères (HCl + HNO₃ + filtre).

L'intensité du signal de l'or enregistrée par l'ICPMS en condition d'ablation en champ proche ($\sim 1\,400\,000$ cps) montre une augmentation d'environ un facteur 7 (figure V-4-D) par rapport au cas où la pointe a été retirée de la surface ($\sim 200\,000$ cps) (figure V-4-C). Cependant, nous pouvons remarquer une légère augmentation du signal d'or entre les essais d'aspiration de l'atmosphère sans ablation (figure V-4- B) et les essais d'aspiration avec le laser éclairant la surface sans effet de pointe (figure V-4-C). Il est possible que, lorsque la surface de l'échantillon est éclairée par le laser en absence de la pointe, le laser nettoie la surface et enlève les particules d'or déposées en surface par les tests précédents. Qualitativement, nous avons pu montrer à l'aide de l'ICPMS que des particules d'or ont été ablatées et captées en condition d'ablation laser en champ proche.

Un autre essai de récupération de particules a été réalisé à des fins de caractérisation de ces particules. Pour récupérer la matière ablatée, une grille (usuellement utilisée pour observation au MET, Microscopie Électronique en Transmission), composée de nickel revêtu d'un film de carbone de 3 mm diamètre a été placée sur la surface de l'échantillon et proche de la pointe de l'AFM (figure V-5). Les essais d'ablation ont été réalisés de la même façon que pour les analyses des filtres en nitrate de cellulose (balayage d'une surface de $5\ \mu\text{m}$ de côté).

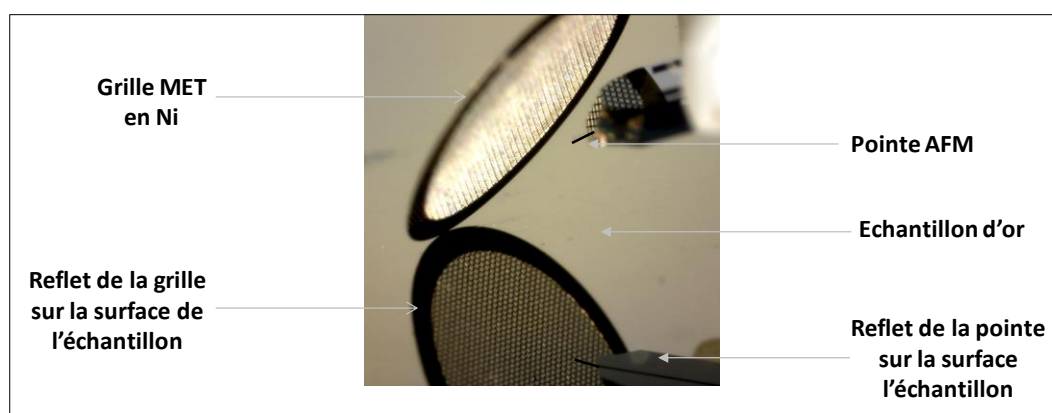


Figure V-5 : Grille MET placé sur un échantillon d'or, proche de la pointe de la l'AFM.

Après ablation et récupération des particules, la grille a été mise en solution en milieu HCl/HNO₃. Après 20 000 cratères obtenus sur une surface de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, les résultats de mesure en ICPMS montrent une augmentation du signal de l'or durant les essais d'ablation laser en champ proche d'environ un facteur 6 par rapport à l'intensité de l'or obtenue à partir d'une grille neuve.

Des premiers essais de quantification montrent une masse d'or analysée d'environ 21 pg pour une masse ablatée d'environ 40 pg, soit un rendement de mesure d'environ 50%. Il est

important de noter que dans ces conditions de mesure, nous n'avons pas transporté la matière vers l'ICPMS, l'étape ou le risque de perte des particules n'est pas négligeable. Ce premier essai d'analyse avec l'ICPMS permet de valider la faisabilité de l'ablation laser en champ proche et la possibilité de l'analyse élémentaire à l'échelle sub-micrométrique.

Nous pouvons déduire de ces deux essais, que la détection de la matière ablatée en champ proche a été mise en évidence qualitativement par l'ICPMS mais les essais de quantification sont à poursuivre.

Comme indiqué en début de ce chapitre, il s'agit des premiers essais d'analyse offline de la matière ablatée. Ces essais permettent de confirmer le phénomène d'ablation laser, de montrer la faisabilité de l'analyse et d'ouvrir des nouvelles pistes de travail pour la suite. Un des objectifs essentiels de ce travail est l'analyse directe de la matière ablatée. Pour cela, il sera indispensable de développer l'interface AFM-ICPMS permettant le transport de la matière ablatée vers la torche à plasma de l'ICPMS en contrôlant, le plus efficacement possible, les pertes des particules.

IV. Premiers essais de caractérisation des particules par microscopie électronique à transmission

En parallèle avec les essais d'analyse de la matière ablatée par ICPMS, des essais de caractérisation des particules issues de l'ablation laser en champ proche ont été réalisés par microscopie électronique à transmission.

Pour ces essais, une grille MET en cuivre revêtue d'une couche de carbone, a été déposée sur la surface de l'échantillon d'or comme le montre la figure V-6. Afin de mettre la pointe le plus proche possible de la grille MET, une partie de cette grille a été coupée par ablation laser.

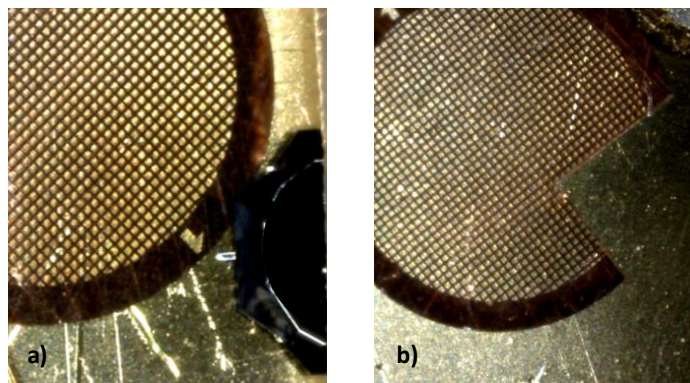


Figure V-6 : Positionnement d'une grille MET sur la surface d'un échantillon d'or a) grille MET Cu, b) grille MET Cu coupée en micro-ablation laser.

Les essais d'ablation ont été réalisés d'une façon similaire aux essais pour l'analyse par ICPMS : une masse totale d'or d'environ 50 pg correspondant à 25 000 cratères d'un seul tir chacun a été ablatée à proximité de la grille MET. Afin d'identifier la composition élémentaire des particules récupérées sur cette grille, des analyses par MET-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ont été réalisées. Les résultats de l'analyse n'ont pas mis en évidence la présence d'or en raison de la trop faible quantité de matière présente par rapport à la limite de détection en EDX. Afin de mettre en évidence les particules d'or ablatées et déposées sur la grille, des tests de cristallographie en MET ont été réalisés en collaboration avec l'Université Pierre et Marie Curie.

IV.1 Tests de diffraction et de cristallographie par MET

En MET, nous pouvons faire de la caractérisation par imagerie et par diffraction électronique. Les faisceaux d'électrons qui traversent l'échantillon diffractent sur les plans atomiques^(*) (à l'incidence de Bragg) et donnent des informations cristallographiques sur l'échantillon (notamment la distance inter-réticulaire caractérisant une famille de plans). Un cliché de diffraction électronique est obtenu, formé d'une tache centrale correspondant au faisceau d'électrons et de spots lumineux placés soit sur des anneaux concentriques pour les matériaux poly-cristallins soit en points distincts pour des monocristaux.

Dans le cas de très petites particules (cas des particules d'or dans nos essais), difficiles à analyser directement en mode de diffraction, des images HRTEM (pour High Resolution TEM) ont été réalisées montrant des lignes parallèles qui sont les plans atomiques. Le cliché de diffraction est obtenu par transformées de Fourier de l'image HRTEM. Les distances inter-réticulaires caractérisant les plans atomiques sont données automatiquement par le logiciel d'acquisition. Les résultats de diffractions numériques obtenus par transformée de Fourier sont présentés figure V-7.

^(*) Un cristal est un réseau contenant une infinité de plans dans lesquels les atomes sont arrangés périodiquement, ce sont les plans réticulaires. Chaque plan est caractérisé par l'indice de Miller (h, k, l) définissant sa propre direction dans le réseau. La distance inter-réticulaire d_{hkl} est la plus courte distance séparant deux plans appartenant à une même famille $\{hkl\}$.

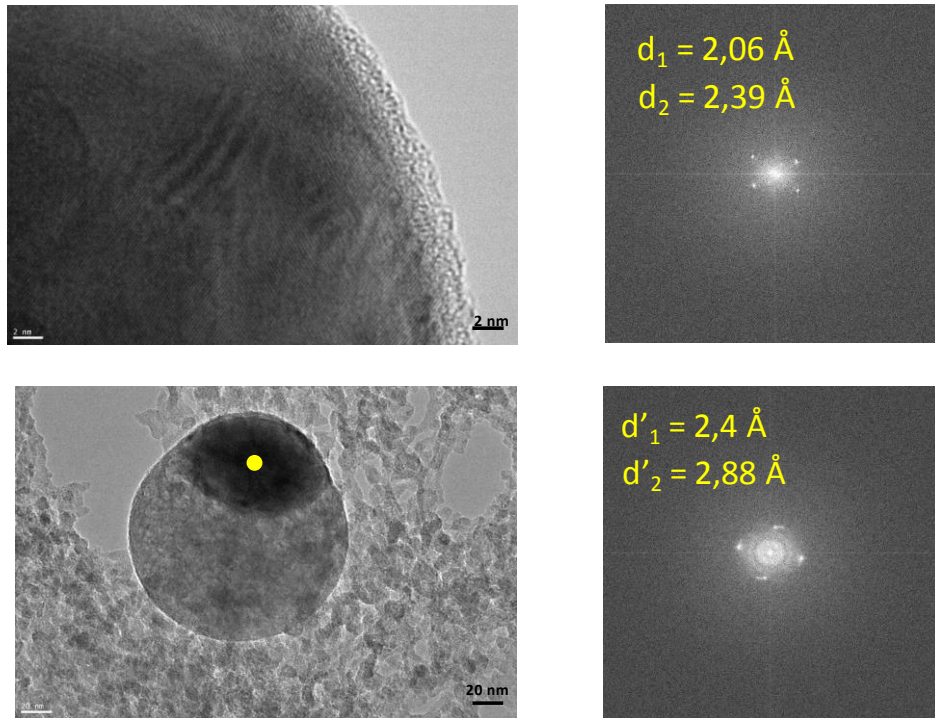


Figure V-7 : Images HRTEM des particules d'or issues de l'ablation laser en champ proche (a) et cliché de diffraction correspondant (b) (le point jaune indique la zone d'impact du faisceau d'électrons).

Le système cristallin de l'or est cubique face centrée et les distances inter-réticulaires caractérisant les plans atomiques de l'or sont présentées tableau V-1.

Tableau V-1 : Distances inter-réticulaires des plans atomiques de l'or.

d(Å)	h	k	L
2,35	1	1	1
2,039	2	0	0
1,44	2	2	0
1,23	3	1	1
1,17	2	2	2
1,01	4	0	0
0,93	3	3	1
0,91	4	2	0
0,83	4	2	2

Les résultats montrent que les distances inter-réticulaires issues de la diffraction numérique par transformée de fourrier correspondent aux distances caractéristiques de l'or avec :

Pour la figure V-7-a) $d_1 = 2,06 \text{ \AA}$ correspond au plan (2 0 0)

$d_2 = 2,39 \text{ \AA}$ correspond au plan (1 1 1)

Pour la figure V-7-b) $d'_1 = 2,4 \text{ \AA}$ correspond au plan (1 1 1)

$d'_2 = 2,88 \text{ \AA}$ correspond au plan (1 1 0), l'harmonique de la distance 1,44 du plan (2 2 0).

Différents essais d'imagerie par MET ont été réalisés afin de caractériser la taille des particules d'or issues de l'ablation en champ proche. Quelques images MET de ces particules sont présentées figure V-8.

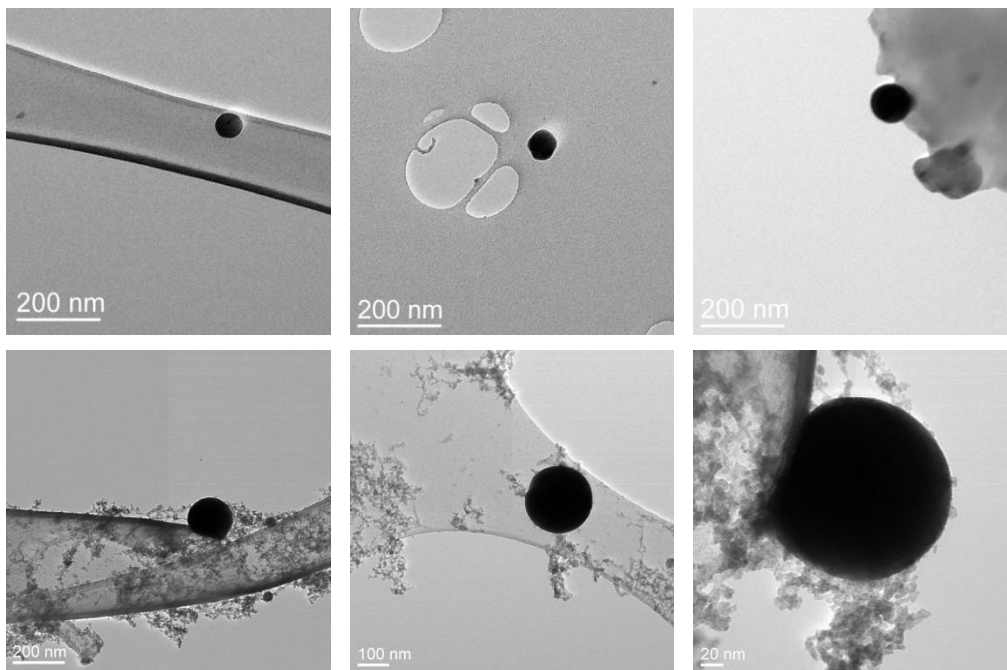


Figure V-8 : Images MET de nanoparticules d'or issues de l'ablation laser en champ proche.

Les premiers essais de caractérisation montrent deux types de particules d'or : d'une part des particules isolées de forme sphérique (de taille entre 50 et 200 nm) et d'autre part des filaments très fins de particules (d'épaisseur de l'ordre de 5 à 10 nm).

D'après la littérature [11-13], les particules produites par ablation laser nanoseconde sont constituées de particules primaires de forme irrégulière et des agrégats ou « hard agglomerates » dont la taille varie de quelques centaines de nm à quelques μm . Les particules produites par ablation laser femtoseconde se composent de particules primaires sphériques et d'agglomérats ou « soft agglomerates » de taille de quelques dizaines à quelques centaines de nm (figure V-9). La différence entre un agrégat et un agglomérat réside dans le type d'interaction liant les particules primaires : les particules d'un agglomérat sont maintenues par

des forces faibles de type Van de Waals facilement dissociables par l'ICPMS alors que les particules d'un agrégat sont liés par des liaisons covalentes ou ioniques [12, 14]. Un agglomérat peut être dissocié en ses particules primaires sans que ces dernières changent de forme ou de taille [11].

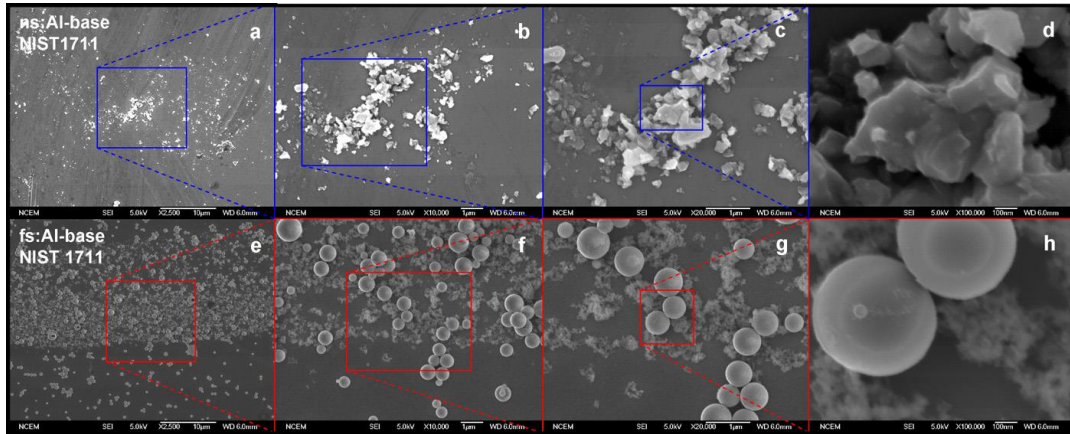


Figure V-9 : Images MEB des particules ablatées d'un échantillon NIST 11737 (alliage d'aluminium) avec a-d) laser nanoseconde (266 nm, 4 ns) et e-h) laser femtoseconde (800 nm, 150 fs) [11].

Russo et al. [13] ont étudié la distribution de la taille des particules issues d'un échantillon de laiton en régime nanoseconde et femtoseconde. Les auteurs ont montré une taille de particules primaires entre 100 et 200 nm pour l'ablation femtoseconde alors que les particules issues de l'ablation nanoseconde ont une taille de l'ordre du μm (figure V-10).

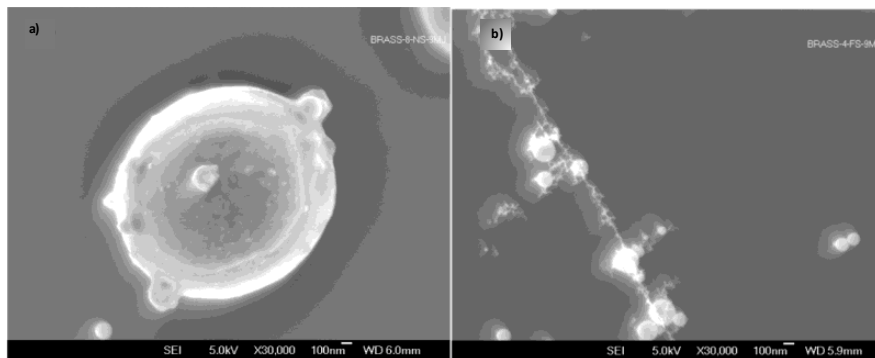


Figure V-10 : Images MEB de particules de laitons ablatées avec a) laser nanoseconde (266 nm, 6 ns) et b) laser femtoseconde (266 nm, 150 fs) [13].

En se basant sur ces premiers essais de caractérisation, la taille et la forme des particules issues de l'ablation laser nanoseconde en champ proche à 266 nm semblent proches de celles issues de l'ablation laser classique en régime femtoseconde. Dans notre cas, nous n'avons pas d'informations sur la nature des liaisons reliant les particules ablatées. Une étude approfondie de la caractérisation des particules est à poursuivre. Ces premiers tests en microscopie

électronique à transmission ont permis de mettre en évidence la présence de particules d'or et ouvrent la voie pour une étude plus approfondie de la caractérisation des tailles de particules en fonction des paramètres expérimentaux. Il sera intéressant pour la suite de ce travail de réaliser une étude multiparamétrique permettant d'étudier l'influence des paramètres du laser et de l'atmosphère sur la taille, la forme et la quantité de particules ablatées.

V. Autres moyens de caractérisation de particules

Les particules issues de l'ablation laser peuvent être caractérisées par d'autres moyens de mesure présentés brièvement ci-après :

CNC : Condenseur de noyau de charge : cet appareil permet de mesurer la concentration totale de l'aérosol. La mesure est exprimée en nombre de particules par mètre cube d'air en fonction du temps (une mesure toutes les secondes). Le CNC permet de détecter des particules de diamètre supérieur à 7 nm et de mesurer des concentrations sur une large gamme allant jusqu'à 10^7 particules /cm³. Des premiers essais de comptage de particules ont été réalisés par le CNC mais la densité de particules générées par ablation en champ proche était insuffisante pour être détectée.

EEPS : Engine Exhaust Particle Sizer : comme son nom l'indique cet appareil permet de mesurer la taille de l'aérosol en temps réel (mesure toute les 0,1 secondes). Son principe de fonctionnement est basé sur l'analyse de la mobilité électrique des particules [15]. La gamme de mesure en termes de taille de particules s'étend de 5 nm à 560 nm. La mobilité électrique de la particule est d'autant plus importante que la taille de la particule est faible.

Aerosizer : le principe de ce granulomètre est basé sur la mesure des propriétés aérodynamiques des particules [16]. Il couvre une gamme de taille des particules entre 400 nm et 100 μ m.

Ces appareils pourront être testés par la suite pour une étude approfondie de la distribution de la taille des particules issues de l'ablation laser en champ proche.

Conclusion

Des premiers essais d'analyse de la matière ablatée ont été réalisés à l'aide de l'ICPMS à secteurs magnétique et électrostatique. Suite à l'ablation d'un échantillon d'or, la matière ablatée a été récupérée sur des filtres en nitrate de cellulose par aspiration à travers un tube placé à quelques mm de la pointe (2 à 3 mm). Les filtres ont été ensuite mis en solution par attaque acide (HCl/HNO₃) et analysés par ICPMS. Les résultats ont montré une augmentation de l'intensité de l'or d'un facteur environ 7 pendant l'ablation laser en champ proche par rapport au blanc de la procédure.

De même, des premiers essais de caractérisation des particules d'or ont été réalisés par microscopie électronique à transmission. Récupérées sur une grille MET en cuivre placée sur l'échantillon d'or au plus près de la pointe de l'AFM, les particules d'or issues de l'ablation laser en champ proche sont présentes sous deux formes : des particules sphériques de taille comprise entre 50 et 200 nm, et des filaments ou agrégats de particules de quelques nm d'épaisseur.

En perspectives de ce travail, une étude approfondie de la caractérisation de la matière ablatée permettra d'identifier l'influence des paramètres expérimentaux sur la granulométrie des particules générées en ablation laser en champ proche et de la comparer à l'ablation laser classique. Cette étape de caractérisation permettra d'apporter des informations complémentaires et d'optimiser les caractéristiques des particules les mieux adaptées pour l'analyse en ICPMS. En parallèle, la finalisation de la conception et de la réalisation de la cellule d'ablation ainsi que l'étude du transport des particules de l'AFM à la torche à plasma du spectromètre de masse, permettra une analyse directe en ligne qualitative et quantitative à l'échelle sub-micrométrique des échantillons solides.

Références bibliographiques

- [1] AUTRIQUE D., BOGAERTS A., LINDNER H., GARCIAC. C., NIEMAX K. Design analysis of a laser ablation cell for inductively coupled plasma mass spectrometry by numerical simulation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63, p. 257-270.
- [2] BLEINER D., BOGAERTS A. Computer simulations of sample chambers for laser ablation–inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62, p. 155-168.
- [3] ASOGAN D., SHARP B.L., O' CONNOR CIARAN J. P., GREEN D.A., HUTCHINSON R.W. An open, non-contact cell for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24, p. 917-923.
- [4] KÁNTOR T., KIRÁLY E., BERTALAN E., BARTHA A. Gas-flow optimization studies on brass samples using closed and open types of laser ablation cells in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 68, p. 46-57.
- [5] BARREDA F-A. Étude expérimentale et modélisation des potentialités de la technique LIBS pour l'analyse directe des solides. Thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, 2010, 254 pages.
- [6] Garcia C.C., Lindner H., Niemax K. Transport efficiency in femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry applying ablation cells with short and long washout times. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62, p. 13-19.
- [7] FELDMANN I., KOEHLER C.U., ROOS P.H., JAKUBOWSKI N. Optimisation of a laser ablation cell for detection of hetero-elements in proteins blotted onto membranes by use of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, p. 1006-1015.
- [8] PISONERO J., FLIEGEL, D., GUNTHER, D. High efficiency aerosol dispersion cell for laser ablation-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, p. 922-931.
- [9] RAJARTNAM N. Turbulent Jets, 1976, Elsevier Scientific Publishing Company.
- [10] DALAVALLE J.M. Exhaust hoods - 2ème édition. 1952: New York Industrial Press.
- [11] GONZALEZ J.J., LIU C., WEN S-B., MAO X., RUSSO R.E. Metal particles produced by laser ablation for ICP–MS measurements. *Talanta*, 2007, 73, p. 567-576.
- [12] FERNÁNDEZ B., CLAVERIE F., PECHEYRAN C., DONARD O. F.X. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26, p. 951-966.
- [13] Liu C., Mao X. L., Mao S. S., Zeng X., Greif R., Russo R. E. Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of Brass: Particulate and ICPMS Measurements. *Analytical Chemistry*, 2004, 76, p. 379-383.
- [14] DEWALLE P., Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peinture par laser. Thèse Université de Paris Ouest Nanterre, 2009, 250 pages.

[15] KULKARNI P., BARON P.A., *Aerosol Measurement: principles, techniques and applications* - third edition. 2011, John Wiley and Sons, ISBN 0-471-35636-0.

[16] Mitchell J. P., Nagel M. W., Cheng Y. S. Use of the Aerosizer aerodynamic particle size analyzer to characterize aerosols from pressurized metered-dose inhalers (pMDIS) for medication delivery. *Journal of Aerosol Science*, 1999, 30, p. 467-477.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons développé une technique d'ablation laser en champ proche par l'intermédiaire d'un couplage entre un laser Nd:YAG nanoseconde et un microscope à force atomique (AFM). L'AFM, un microscope à balayage de pointe, a permis, d'une part la création de l'effet de champ proche grâce à sa pointe nanométrique maintenue à quelques nanomètres de la surface et d'autre part, la caractérisation des cratères obtenus après ablation par imagerie de surface à haute résolution. Ce couplage a permis de s'affranchir de la limite de diffraction de la lumière et d'éclairer des structures de surface de dimensions sub-longueur d'onde.

En se servant de deux codes numériques développés dans notre laboratoire, deux phénomènes physiques différents ont été étudiés : l'amplification du champ électrique du laser par effet de pointe, et le chauffage induit par laser en ablation classique et en champ proche à la surface de l'échantillon. Le premier code a montré une amplification plus importante du champ électrique pour une position plus proche de la pointe à la surface de l'échantillon. De la même façon, la forme de la pointe a montré une influence sur cette amplification : une pointe fine assure une amplification plus importante. Concernant l'échantillon, il a été observé qu'un échantillon conducteur favorise davantage l'amplification du champ électrique du laser par rapport à un échantillon semi-conducteur. Le deuxième code a montré que pour une interaction laser-matière locale (tache d'interaction 20 nm par exemple), le chauffage de l'échantillon est localisé en surface et en profondeur (50 nm). Dans ces conditions, l'ablation semble être dominée par la diffusion thermique tridimensionnelle et par le coefficient d'absorption de l'échantillon contrairement à l'ablation laser classique qui dépend de la diffusivité thermique unidimensionnelle reliée à la durée de l'impulsion du laser. De même ce code a montré qu'en ablation laser en champ proche, la durée d'impulsion du laser ne montre pas un effet important sur les dimensions des cratères.

Une étude expérimentale multiparamétrique a été menée afin d'étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la résolution latérale de cette technique d'ablation, les dimensions des cratères obtenus et finalement sur la quantité de matière à analyser par l'ICP-MS. Les conditions expérimentales les plus robustes pour l'ablation laser en champ proche ont pu ainsi être définies.

Dans un premier temps, les essais d'ablation ont été réalisés à une longueur d'onde 266 nm, à température ambiante et à pression atmosphérique. Ces essais ont été effectués sur différents échantillons : deux échantillons conducteurs, l'or et le tantale, et un échantillon semi-conducteur le silicium. L'ablation en champ proche a été mise en évidence à l'aide d'une pointe en silicium revêtue de diamant conducteur dopé au bore ayant un rayon de courbure compris entre 100 et 150 nm. Avec une seule impulsion laser (fluence comprise entre 20 et 100 mJ/cm²), des cratères de diamètre de 100 nm et de quelques nanomètres de profondeur ont été obtenus sur les trois échantillons. Pour un seul tir laser, le diamètre des cratères dépend directement du diamètre de la pointe de l'AFM et la profondeur des cratères est dépendante de la distance pointe-échantillon et de la fluence laser. Pour une pointe plus proche à la surface de l'échantillon, un cratère plus profond est obtenu alors que son diamètre reste quasiment constant : sur un échantillon d'or et pour une fluence de 100 mJ/cm², la profondeur du cratère diminue de 10 nm à 3 nm lorsque la distance pointe-échantillon passe de 5 à 30 nm. Une fluence laser plus importante aboutit à la formation de cratères plus profonds. En maintenant une distance pointe-échantillon constante (5 nm) et pour une seule impulsion laser, la profondeur du cratère passe de 10 nm à 2 nm lorsque la fluence laser diminue de 100 à 20 mJ/cm². Il a également été constaté que dans les mêmes conditions expérimentales, la profondeur des cratères de l'or est plus importante que celle des cratères du tantale et de silicium. Enfin, la masse ablatée a été estimée à 2 fg/tir pour l'or, 1 fg/tir pour le tantale et 0,12 fg/tir pour le silicium.

Afin d'étudier l'influence du nombre de tirs laser sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée, des essais de cumuls de tirs ont été réalisés sur les trois échantillons. En contrôlant la vitesse de balayage de la pointe et la fréquence du laser, des essais allant de 10 à 800 tirs ont été effectués. Le fait de cumuler des tirs pour une même position de la pointe au-dessus de la surface de l'échantillon rend le cratère plus large et plus profond. Les cratères les plus larges et les plus profonds ont été obtenus sur l'échantillon d'or par rapport à ceux obtenus sur le tantale et le silicium pour les mêmes conditions expérimentales (distance pointe-échantillon, fluence laser, nombre de tirs laser, nature et dimension de la pointe...). La profondeur des cratères d'or augmente avec le nombre de tir pour se stabiliser à une valeur d'environ 125 nm après 400 tirs laser. La profondeur des cratères obtenus sur le tantale et le silicium augmente avec le nombre de tirs et se stabilise après 80 tirs à 23 nm et 18 nm respectivement. Quant au diamètre des cratères, l'or et le silicium ont montré des diamètres de même ordre de grandeur en fonction du nombre de tir

alors que le tantale a présenté des cratères plus étroits. La variation de la profondeur et du diamètre des cratères de chacun des échantillons en fonction du nombre de tirs appliqué a été discuté et comparé en se basant sur les paramètres physico-chimiques de chaque matériau. La variation de la profondeur a été liée au caractère conducteur de l'échantillon et au risque d'oxydation intervenant dans le cas du tantale et du silicium. La plus faible profondeur des cratères a été obtenue pour le silicium qui est un échantillon semi-conducteur et qui s'oxyde rapidement à l'air. La variation du diamètre a été liée aux températures de fusion des échantillons et à la diffusion thermique du matériau. Le tantale présente la plus grande température de fusion et la plus faible conductivité thermique, ce qui peut être à l'origine des cratères les plus étroits. Quant à la matière ablatée, après 200 tirs laser, des quantités de masse ablatée de l'ordre de 190 fg, 15 fg et 6 fg ont été estimées respectivement pour l'or, le tantale et le silicium.

L'influence de la longueur d'onde sur l'ablation laser en champ proche a été également étudiée. Avec le même laser, des essais d'ablation ont été réalisés à deux longueurs d'onde 266 nm et de 532 nm. Les cratères obtenus par tir unique et par tirs cumulés ont été mis en évidence pour les deux longueurs d'onde avec l'or et le tantale alors qu'aucun cratère n'a été observé avec le silicium à 532 nm. À tir unique, les profondeurs des cratères formés sur l'échantillon d'or ont été similaires pour les deux longueurs d'onde. Pour des cratères à tirs cumulés, le même comportement de la profondeur des cratères a été observé sur l'or et le tantale. De même, pour un même nombre de tirs laser sur l'or et le tantale, il a été remarqué que le diamètre en surface a été plus large à 532 nm (environ 40 à 50 nm de plus) par rapport aux diamètres des cratères obtenus à 266 nm. Ceci peut être lié à l'expansion de la zone du champ proche à la surface de l'échantillon avec la longueur d'onde 532 nm, en accord à la littérature.

Le comportement des différents matériaux a validé les résultats théoriques des codes de modélisation : d'une part, l'ablation a été plus efficace sur un échantillon conducteur et pour une distance pointe-échantillon plus petite (5 nm). D'autre part, la variation de la profondeur des cratères pour différents matériaux pour les deux longueurs d'onde étudiées, peut être liée au coefficient d'absorption et à la diffusion thermique tridimensionnelle. La différence significative de ce coefficient pour le silicium entre les deux longueurs d'onde ($\alpha_{266 \text{ nm}} = 209 \mu\text{m}^{-1}$; $\alpha_{532 \text{ nm}} = 1 \mu\text{m}^{-1}$) engendre une efficacité de chauffage moins importante à 532 nm en raison d'une dilution volumique de l'énergie thermique du laser. Les coefficients

d'absorption de l'or et du tantale étant du même ordre de grandeur pour les deux longueurs d'onde, les profondeurs des cratères obtenus ont été similaires. L'intérêt de ces deux codes réside dans leur utilisation en tant qu'outils de confirmation des résultats expérimentaux et aussi en tant qu'outils de prédiction des paramètres influençant l'ablation laser en champ proche.

Suite à l'ablation, les particules ablatées ont été récupérées sur des filtres par simple aspiration à l'aide d'un tube placé à 2-3 mm de la pointe. Les filtres ont été mis en solution et analysés par ICPMS. Les résultats ont montré une augmentation de l'intensité de l'or d'un facteur environ 7 pendant l'ablation laser en champ proche, de 25 000 cratères soit 50 pg, par rapport au blanc de la procédure.

De même, des premiers essais de caractérisation des particules d'or ont été réalisés par microscopie électronique à transmission. Récupérées sur une grille MET, les particules d'or issues de l'ablation laser en champ proche sont présentes sous deux formes : des particules sphériques de taille comprise entre 50 et 200 nm, et des filaments ou agrégats de particules de quelques nm d'épaisseur.

Les travaux effectués durant cette thèse ouvrent la voie à de nombreuses perspectives :

- Du point de vue théorique/physique : comme définis dans le premier chapitre, plusieurs phénomènes physiques peuvent être à l'origine de cette ablation laser en champ proche (résonance de plasmons de surface, pointe chaude, lightning rod effect...). Même si la part de chaque phénomène au voisinage de la pointe, n'est pas encore clairement définie, une étude de l'aspect purement physique théorique, semble nécessaire pour une meilleure compréhension des mécanismes intervenant dans nos propres conditions d'ablation. Le code de modélisation que nous avons utilisé dans cette thèse constitue un support très intéressant qui peut être développé afin de réaliser une telle étude.

- Du point de vue expérimental : aux études multiparamétriques déjà réalisées, l'exploitation de l'effet de la durée des impulsions laser, non seulement sur les dimensions et la forme des cratères, mais aussi sur les effets de fractionnement élémentaire potentiel et sur la génération des particules est d'une grande importance. Dans ce cadre, un laser femtoseconde a été déjà installé dans notre laboratoire et le montage expérimental est en cours de réalisation. Même si le code de modélisation a montré que le diamètre des cratères obtenus par ablation en champ

proche ne dépend pas significativement de la durée d'impulsion du laser, une vérification expérimentale reste néanmoins pertinente et nécessaire.

- Du point de vue analytique : différentes étapes intéressantes ont été réalisées et validées dans ce travail : conception et développement du montage, mise en évidence de l'ablation laser en champ proche, réalisation de l'étude de multiparamétrique... Cependant, les essais de caractérisation des particules restent toujours préliminaires. Une des perspectives majeure de ce travail est la caractérisation des particules ablatées (granulométrie, nombre, taille, forme) en fonction des paramètres expérimentaux. Cela permettra de définir, les conditions les plus adéquates pour assurer des conditions de transport de la matière optimales pour l'analyse par l'ICPMS. Cependant, il est au préalable indispensable de développer l'interface AFM-ICPMS permettant le transport de la matière ablatée vers la torche à plasma de l'ICPMS en contrôlant, le plus efficacement possible, les pertes des particules. À ce stade, l'étude de l'interface AFM-ICPMS nécessite la conception d'une cellule d'ablation au niveau de l'interaction pointe-échantillon, l'utilisation des tuyaux de transport de diamètre et de nature adaptés, des débits de gaz dans la cellule d'ablation ne gênant pas l'activité de la pointe, la nature de gaz de transport...

Ces études permettront ensuite le développement des méthodes d'analyse directe, élémentaire et isotopique, d'échantillons solides à l'échelle sub-micrométrique.

Annexe 1 : Premières versions du microscope optique en champ proche

I. Découverte des ondes évanescentes	185
II. Calcul électromagnétique des ondes évanescentes	186
II.1 Idée originale de E. H. Synge	187
II.2 Première démonstration concrète de l'idée de Synge	188
II.3 Premières versions du microscope optique en champ proche	189

Annexe 2 : SNOM à ouverture et SNOM à pointe diffusante

I. Différentes configurations de microscopes en champ proche.....	191
I.1 SNOM à ouverture.....	191
I.1.2 Fabrication des sondes à ouverture.....	192
I.1.3 Avantages et inconvénients des sondes à ouverture	193
I.2 SNOM à pointe diffusante (sans ouverture)	193
I.2.1 Mode de fonctionnement des SNOM sans ouverture	194
I.2.2 Fabrication des sondes à pointe diffusante	194
I.2.3 Avantages et inconvénients des sondes à pointe diffusante	195
I.3. Résolution des microscopes en champ proche	195
Références bibliographiques des annexes 1 et 2	196

Annexe 3 : Répartition des cratères sur la surface de l'échantillon

Annexe 4 : Essais d'ablation laser en champ proche avec des pointes fines (longueur d'onde 532 nm)

Annexe 1 : Premières versions du microscope optique en champ proche

I. Découverte des ondes évanescentes

La première mise en évidence des ondes évanescentes est attribuée à Newton [1-3]. L'expérience est connue sous le nom de « réflexion totale frustrée ». Dans son expérience, Newton envoie un faisceau de lumière blanche sur la surface d'un prisme en verre, l'angle d'incidence de ce faisceau à l'intérieur du prisme étant supérieur à l'angle critique Θ_c . L'angle critique est $\sin \Theta_c = n_2/n_1$ avec n_1 et n_2 les indices de réfraction respectifs de l'air et du prisme en verre. Le faisceau, dans un tel cas, est totalement réfléchi, on parle d'une réflexion totale interne. Malgré cette réflexion totale, Newton constata l'existence d'une perturbation électromagnétique sur la surface de ce prisme. Il s'agit des ondes qui se propagent parallèlement à la surface et qui s'étendent au voisinage immédiat de la surface du prisme. La réflexion de ces ondes se trouve empêchée, d'où le nom de réflexion totale frustrée. En posant sur la surface du prisme, une lentille de même indice de réfraction, le phénomène inverse a lieu. L'onde de surface hors du premier prisme est en partie transformée en onde radiative et transmise dans la lentille. L'image de la lumière transmise est observable sur un écran placé au-delà de la lentille. L'image montre une tache irisée au centre blanc et aux bords rouges [2].

La différence de la couleur de la tâche est reliée à la différence de distance parcourue par les différentes longueurs d'onde de la lumière. Il s'agit de la distance qui sépare la surface du prisme et les bords de la lentille. Les grandes longueurs d'onde peuvent franchir une couche d'air plus grande que les longueurs d'onde courtes et donc se propager plus loin dans la lentille. Cette expérience indique que la réflexion totale frustrée dépend de la longueur d'onde et qu'elle s'atténue en s'éloignant progressivement de la zone des ondes évanescentes, donc du domaine du champ proche [1].

En conclusion, lorsqu'on éclaire une interface séparant deux milieux homogènes et d'indice de réfraction différents n_1 et n_2 , si :

- l'onde se propage du milieu 1 vers le milieu 2, on parle d'une onde transmise.
- l'onde ne se propage pas et reste confinée et frustrée à la surface, on parle d'une onde évanescente dont l'amplitude décroît exponentiellement en s'éloignant de cette surface.

II. Calcul électromagnétique des ondes évanescentes

Lorsqu'un objet est éclairé par une source lumineuse, deux champs d'onde se produisent : le champ lointain à ondes propagatives et le champ proche à ondes évanescentes. D'après le critère de Rayleigh, la diffraction de la lumière ne permet pas l'arrivée des ondes évanescentes jusqu'au détecteur placé loin de la surface. On parle d'une zone de filtrage des "structures" sub-longueur d'onde qui aboutit au lissage des fronts d'ondes évanescentes. L'information sur les "détails" sub-longueur d'onde de la surface est perdue au cours de la propagation de la lumière (Figure A-1).

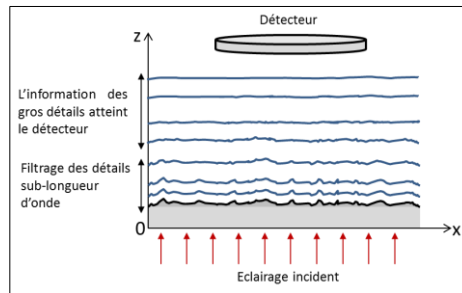


Figure A-1 : Filtrage des fréquences spatiales d'un échantillon éclairé.

Ce filtrage est retrouvé aussi par le calcul des équations de Maxwell, régissant le comportement de toute onde électromagnétique. L'amplitude du champ électrique $E(x, z)$ dans le plan $(0, x, z > 0)$ de cette onde est représentée par la formule suivante [4, 5] :

$$E(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(k_x, 0) \exp(ik_x x + ik_z z) \frac{dk_x}{2\pi} \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E(k_x, 0) : \text{transformée de Fourier spatiale à une dimension de } E(x, z) \\ k_x \text{ et } k_z : \text{fréquences spatiales associées aux dimensions } x \text{ et } z \text{ de façon que } k_x^2 + k_z^2 = \left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^2 \end{array} \right.$$

L'amplitude du champ électromagnétique $E(x, z)$ est définie par la superposition d'infinités d'ondes planes. Le vecteur d'onde k qui décrit la direction de propagation de l'onde est définie par ses composantes k_x et k_z . La valeur du vecteur d'onde $|k| = \sqrt{(k_x^2 + k_z^2)} = 2\pi n/\lambda$. Pour une propagation de la lumière dans l'air, l'indice de réfraction n du milieu est égale à 1. La fréquence spatiale k_x porte l'information des détails de la surface de l'échantillon alors que k_z contrôle la propagation des ondes planes selon la direction z . Deux cas se présentent :

- 1) Dans le cas de basses fréquences spatiales, reliées aux gros détails de surface, $k_x < 2\pi/\lambda$. Alors $k_z = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - k_x^2}$ est un nombre réel (avec $n=1$). Donc l'onde associée est plane et se propage dans la direction de l'axe z , c'est le cas des ondes propagatives.

- 2) Dans le cas des hautes fréquences spatiales, reliées aux détails sub-longueur d'onde de la surface sub-longueur d'onde, $k_x > 2\pi/\lambda$. Alors $k_z = i \sqrt{k_x^2 - \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2}$ est un imaginaire pur. L'onde associée est alors atténuée suivant une décroissance exponentielle dans direction z et ne se propage pas. C'est le cas des ondes évanescentes qui restent confinées au-dessus de la surface de l'échantillon dans une épaisseur égale à $1/k_x$.

D'une façon générale, lorsqu'un échantillon est éclairé avec une source lumineuse, seules les ondes correspondant à une basse fréquence spatiale se propagent vers le détecteur. Les ondes à haute fréquence spatiales, appelées ondes évanescentes, sont frustrées et ne se propagent pas. Ces ondes sont confinées dans la zone du champ proche optique de la surface et leur amplitude décroît exponentiellement en s'éloignant de cette surface.

Il fallait trouver un moyen pour récupérer l'information contenue dans ces ondes évanescentes, et donc s'affranchir de la limite de diffraction de la lumière.

II.1 Idée originale de E. H. Synge

Face à cet obstacle et afin de récupérer la lumière confinée, le physicien irlandais Edward Hutchinson Synge a été le premier à proposer 1928 une hypothèse pour essayer de s'affranchir de cette limite de détection [4, 5]. L'idée de Synge consiste à illuminer l'échantillon grâce à une source fortement localisée. Cette source est un objet diffusant très petit (il a donné l'exemple d'une particule d'or déposée sur une lame de quartz) qui sert à diffuser les ondes évanescentes et les rendre détectables en champ lointain [1, 4, 5]. Dans son hypothèse Synge indique, que la particule d'or agit comme une sonde locale [6]. En balayant la surface de l'échantillon par déplacement de cette particule, les zones de dimensions inférieures à la longueur d'onde sont éclairées. Si l'objectif est convenablement placé au-dessus de la lame, l'image optique de la surface ainsi obtenue renfermera des informations relatives aux objets de taille sub-longueur d'onde qui la compose [3, 4]. La résolution de

l'image obtenue dépendra de la taille de la particule ou de l'objet sub-longueur d'onde utilisé [5]. Synge propose cette idée à Albert Einstein en 1928 (figure A-2) [6].

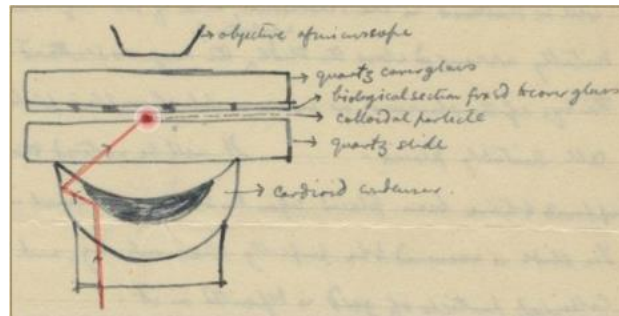


Figure A-2 : Schéma proposé par E.H. Synge [6].

Einstein trouva l'idée de base de Synge correcte mais il lui suggéra d'utiliser comme source lumineuse, une nano-ouverture percée dans une plaque opaque à travers laquelle la lumière pénètre et éclaire la surface de l'échantillon. Si cette nano-ouverture est placée dans la région du champ proche d'un échantillon et est illuminée par une source de lumière propagative, des ondes évanescentes peuvent être générées localement, diffusées et collectées en champ lointain. La résolution du système serait alors égale au diamètre de cette nano-ouverture [4, 5]. En 1928, Synge publia cette idée dans un article qui décrit le schéma expérimental proposé permettant de s'affranchir de la limite de résolution de la lumière et d'arriver à l'échelle sub-longueur d'onde [7]. Il proposa d'utiliser une source de lumière puissante guidée à travers un trou de 100 nm percé dans un film métallique opaque (figure A-3). Afin d'éclairer un échantillon biologique de fine épaisseur placé sur une lame de verre, Synge imposa la condition que la distance trou plaque métallique - échantillon soit inférieure à la longueur d'onde d'illumination [3].

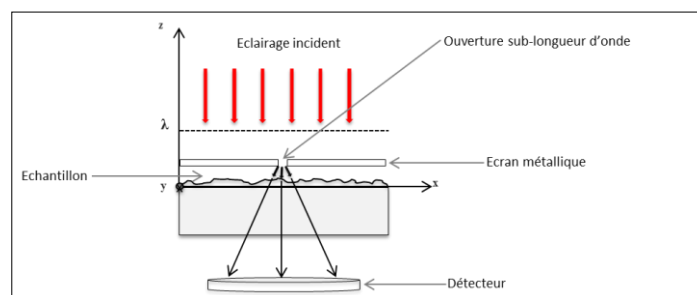


Figure A-3 : Schéma de l'expérience proposée par E.H. Synge.

II.2 Première démonstration concrète de l'idée de Synge

Le principe de la microscopie en champ proche est énoncé grâce à l'idée originale de Synge et à la suggestion d'Einstein. Les limites technologiques de l'époque ont empêché l'application

concrète de ces hypothèses. Presque 40 ans après, Ash et Nicholls réalisent pour la première fois l'expérience permettant l'étude de la possibilité d'imager en microscopie en champ proche [8]. Les auteurs se sont basés sur l'idée de Synge pour réaliser leur montage. Grâce à l'utilisation des microondes ($\lambda = 3 \text{ cm}$), les auteurs ont éclairé un réseau de motifs en aluminium sur une lame de verre, à travers un trou sub-longueur d'onde (1,5 mm). L'échantillon est monté sur une table XY équipée de transducteurs de position et une distance trou-surface de l'échantillon de 0.5 mm est assurée. Une résolution de $\lambda/60$ a été montrée. Les auteurs ont mis en évidence la possibilité expérimentale de s'affranchir de la limite de diffraction de la lumière.

Synge était le premier à proposer l'idée du balayage de la surface en utilisant des cristaux de quartz piézoélectrique [4]. Mais cela n'a été réalisable que vers le début des années 1980, avec l'arrivée des dispositifs piézoélectriques. Ces derniers assurent le déplacement sur les 3 axes x, y et z avec une précision nanométrique [4, 5]. Le déplacement latéral dans le plan x,y permet le balayage de la surface de l'échantillon point par point alors que le déplacement en axe vertical permet d'amener la nano-ouverture, percée dans le film mécanique, dans la zone du champ proche optique de l'échantillon [5].

II.3 Premières versions du microscope optique en champ proche

En 1982, une idée révolutionnaire dans le monde de la microscopie optique était mise en œuvre par Binnig et al [9, 10]. Un prix Nobel a été décerné aux auteurs qui, avec leur invention, ont permis la réalisation de l'imagerie à l'échelle atomique [9, 11, 12]. L'invention portait sur le développement du premier microscope à sonde locale qu'est le microscope à effet tunnel STM (Scanning Tunneling Microscope). Ce microscope est à la base du développement des microscopies à balayage de pointes connues sous l'acronyme SPM (Scanning Probe Microscope). Dans cette configuration, grâce à une sonde pointue maintenue à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon, la surface de ce dernier est finement balayée dans les trois axes de l'espace. La sonde détecte un courant tunnel résultant de son interaction avec la surface de l'échantillon. Des cartographies de topographie de surface sont obtenues avec une résolution à l'échelle atomique [9, 13].

Le développement des microscopes en champ proche continue à évoluer. En 1984, juste deux ans après l'invention du STM, Pohl et al [14] ont repris l'idée de Synge et ont proposé une nouvelle version du microscope à champ proche optique. Les auteurs proposent une nouvelle configuration afin de surmonter les difficultés majeures rencontrées. En fait, le déplacement

de l'écran opaque métallique percé au-dessus de la surface de l'échantillon n'était pas simple à réaliser [5], de plus seuls les métaux suffisamment opaques présentant une faible profondeur de pénétration optique peuvent être utilisés [14]. Pour cela, dans leur travail, les auteurs ont utilisé une sonde taillée en pointe à l'acide fluorhydrique sur l'extrémité d'un cristal de quartz. Cette sonde était recouverte d'une première couche de chrome, d'une deuxième couche d'aluminium opaque et d'une dernière couche d'or pour la protéger contre la corrosion. Ensuite, cette sonde était mécaniquement pressée sur une lame de verre pour éliminer les couches du métal et pour créer une nano-ouverture. Une résolution $\lambda/20$ a été montrée avec l'observation de structures de surface de 25 nm pour une longueur d'onde d'éclairement de 488 nm.

En parallèle avec les travaux de Pohl, Lewis et al [15] se sont basés sur le même principe et ont développé un montage similaire à celui proposé par Synge. Dans leur travail, les auteurs ont montré une résolution d'imagerie en champ proche de l'ordre de 50 nm. Des trous sub-longueur d'onde (diamètre $\approx 500 \text{ \AA}$) ont été percés sur des films métalliques et diélectriques par lithographie électronique. Une résolution de l'ordre de $\lambda/16$ a été montrée pour un éclairement dans le domaine de la lumière visible.

En 1986, pour leur configuration de microscope optique, Betzig et al [16] ont utilisé comme sonde des micropipettes étirées en verre. Ces micropipettes sont enveloppées d'une couche d'aluminium opaque. Les auteurs ont utilisé les micropipettes comme sonde à ouverture de diamètre 150 nm. Afin d'imager une grille d'aluminium (épaisseur de ligne 250 nm, distance interligne 250 nm), la sonde était amenée en contact puis rétractée de quelques nanomètres. Les auteurs ont montré que la résolution des plus petits détails de leur grille était dépendante de la taille de l'ouverture de la sonde et de la distance sonde-échantillon. Une sonde de diamètre plus petit et plus proche de la surface de l'échantillon donnait la meilleure résolution d'image.

Dès lors, le microscope optique en champ proche a connu un développement remarquable au fil des années et plusieurs configurations ont été proposées par les chercheurs. Deux grandes familles de microscopie optique en champ proche ou SNOM (Scanning Near Field Optical Microscopy) sont développées : SNOM à ouverture et SNOM à pointe diffusante [5].

Annexe 2 : SNOM à ouverture et SNOM à pointe diffusante

I. Différentes configurations de microscopes en champ proche

Les deux éléments principaux d'un SNOM sont la sonde et le système d'approche permettant le contrôle de la position de la sonde par rapport à la surface de l'échantillon. Le progrès des microscopes optique en champ proche a été dépendant de l'évolution de la fabrication des sondes de balayage appropriées. Les différentes sondes utilisées peuvent être divisées en deux groupes : sondes à ouverture (sur la base de fibres optiques) et sondes sans ouverture (basées sur une pointe).

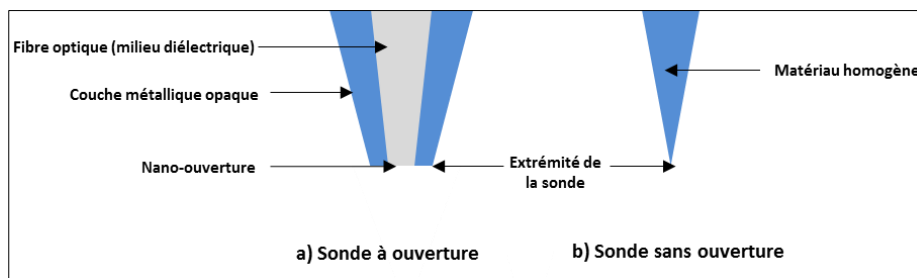


Figure A-4 : Schéma de deux types de sondes SNOM: a) sonde à ouverture et b) sonde sans ouverture ou à pointe.

Ces deux types de sondes sont à l'origine de deux grandes familles de microscopie en champ proche : SNOM à ouverture et SNOM sans ouverture (ou à pointe diffusante).

I.1 SNOM à ouverture

Le concept de la SNOM à ouverture est basé sur l'idée de Synge. Afin de surmonter les difficultés rencontrées, l'idée du déplacement du nano-trou dans un film métallique a été abandonnée mais le principe du nano-trou est toujours conservé. La SNOM à ouverture consiste à "balayer" une sonde à ouverture ou bien une fibre optique taillée en pointe au-dessus de l'échantillon. Cette sonde permet de guider la lumière de la source d'excitation jusqu'à la surface de l'échantillon. La lumière est ainsi confinée sur une zone très localisée et des détails sub-longueur d'onde sont éclairés. La sonde à ouverture est composée de deux parties : une fibre optique effilée à extrémité très fine (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètre) entourée d'une gaine métallique opaque permettant de contrôler et de guider la lumière [3, 5].

I.1.1 Modes de fonctionnement des SNOM à ouverture

Selon le rôle assuré par la sonde, plusieurs modes de fonctionnements en SNOM à ouverture existent [3, 5] :

Mode illumination locale : les sondes à ouverture peuvent servir comme nano-source de lumière. Le faisceau lumineux est guidé à travers la sonde afin d'éclairer localement l'échantillon. La diffraction de la lumière excitatrice par la nano-ouverture de la sonde, donne naissance à des ondes évanescentes diffusées sous forme d'ondes homogènes. Ces ondes sont ensuite récupérées sur un détecteur en champ lointain par réflexion ou par transmission si l'échantillon est transparent.

Mode collection locale : les sondes peuvent assurer le rôle de nano-collecteur de la lumière. Dans ce cas, la surface de l'échantillon est illuminée par une source de lumière externe. Des ondes évanescentes sont générées par les structures sub-longueur d'onde de surface. Cette dernière est placée à quelques nanomètres de la sonde. Ces ondes générées se couplent avec le cœur de la fibre et seront guidées vers le détecteur en champ lointain.

Mode illumination-collection : la même sonde peut servir à éclairer l'échantillon et à détecter les ondes évanescentes et propagatives générées.

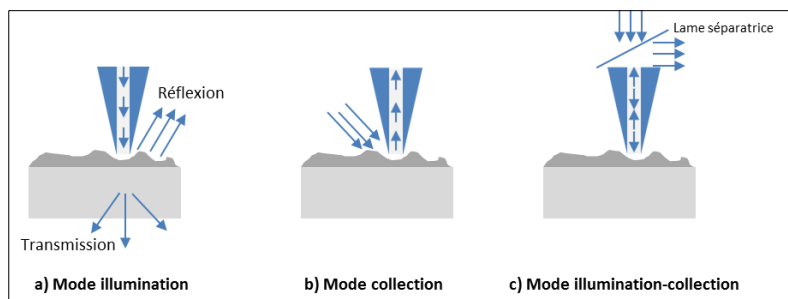


Figure A-5 : Modes de fonctionnement de la SNOM à ouverture.

I.1.2 Fabrication des sondes à ouverture

Les sondes à ouvertures sont préparées à partir des trois étapes : un étirage à chaud suivi d'une attaque chimique et finalisé par une métallisation de la pointe. Premièrement, la fibre optique est chauffée localement par absorption d'un rayonnement laser infrarouge. Cette fibre est maintenue entre deux rails qui coulisent horizontalement et qui sont reliés à des poulies à poids. Ce système mécanique permet de maintenir la fibre en tension sous l'effet du chauffage

laser. La chaleur absorbée dans la zone du chauffage provoque l'amincissement de cette fibre. La fibre est alors étirée en forme de pointe présentant une extrémité d'environ 50 nm.

Deuxièmement, la fibre est immergée dans un bain acide et l'attaque chimique par acide fluorhydrique HF intervient. Ce bain corrosif permet d'effiler l'extrémité de la fibre et permet d'obtenir au final une extrémité de l'ordre de 10 nm [3, 5]. Finalement, par évaporation d'un métal (l'aluminium est souvent utilisé), une couche métallique est déposée sur la pointe. Cette couche assure la réflexion des ondes électromagnétiques, ce qui garantit la sortie de la lumière uniquement par l'extrémité de la fibre optique.

I.1.3 Avantages et inconvénients des sondes à ouverture

Le confinement spatial de la lumière en mode illumination et/ou collection locale permet d'atteindre des résolutions latérales de mesure à l'échelle submicrométrique (quelques dizaines de nm). Cependant, en mode illumination locale et à cause de la géométrie effilée de ce type de sonde, seule une infime fraction de la lumière est délivrée pour éclairer l'échantillon. Ainsi, les pertes de signal réduisent l'intensité lumineuse à la surface de l'échantillon [3, 17]. Un autre inconvénient est la non-reproductibilité du processus de fabrication de ces sondes. Les techniques d'étirement des fibres optiques et de leurs métallisations par une couche lisse et fine de métal ne permettent pas une bonne reproductibilité en termes de géométrie et de dimensions de sondes. Comme indiqué plus haut, la couche métallique assure la réflexion des ondes électromagnétiques et empêche la fuite de la lumière. Mais des études ont montré [17, 18] que des effets thermiques peuvent intervenir à cause de l'absorption de la lumière par la couche d'aluminium. Ceci aboutit à une élévation importante de la température de la fibre. A cause de cet effet thermique, un autre inconvénient peut apparaître, c'est la dégradation de la fine couche métallique déposée si la fibre est soumise à une forte densité d'énergie. Ces constats imposent des barrières devant certaines applications et dégradent la résolution. De plus, l'extrémité plate de la sonde peut dégrader la résolution de la topographie de surface [17].

I.2 SNOM à pointe diffusante (sans ouverture)

Le concept de la SNOM sans ouverture ou à pointe diffusante a été introduit afin de surmonter les limites imposées par l'utilisation des sondes à ouverture. Ce concept repose sur l'idée d'immerger une pointe très fine ou une nanoparticule diffusante dans la zone du champ proche d'un objet.

I.2.1 Mode de fonctionnement des SNOM sans ouverture

Dans ce type de SNOM, la pointe éclairée par la lumière incidente en champ lointain assure le rôle d'un nano-diffuseur local ou d'une nano-source d'excitation.

Nano-diffuseur : lorsqu'une pointe ou un objet de faible dimension est éclairé, le champ résultant à ses alentours est formé des ondes propagatives qui s'échappent loin de la surface et des ondes évanescentes qui restent confinées au niveau de la pointe. Lorsque cette pointe est éclairée par une source de lumière, une partie de celle-ci est diffusée par l'extrémité très fine de la pointe ce qui perturbe localement le champ électromagnétique à la surface de l'échantillon [19]. Cette perturbation va convertir une partie des ondes évanescentes en ondes propagatives qui sont ensuite détectées en champ lointain à la même fréquence que celle de la lumière incidente [17].

Nano-source d'excitation : le deuxième rôle que la sonde sans ouverture peut assurer, c'est le rôle d'une nano-source d'excitation. Ceci est réalisable si les conditions d'excitation et de polarisation de la lumière sont satisfaites. Lorsqu'une pointe ou une nanoparticule est illuminée, cette dernière se comporte comme une antenne optique locale produisant une forte amplification du champ électromagnétique [20]. Cette amplification permet d'exciter localement l'échantillon et d'extraire la lumière émise [21].

I.2.2 Fabrication des sondes à pointe diffusante

Les sondes à pointe diffusantes sont formées à partir de matériaux homogènes. Elles sont classées par leur nature chimique : des fibres optiques non métallisées taillées en pointes, des sondes composées des matériaux diélectriques, semi-conducteurs ou métalliques.

Considérons le cas d'une pointe en tungstène. Cette pointe est préparée par érosion électrolytique d'un fil de tungstène (diamètre $\sim 50 \mu\text{m}$). L'extrémité de ce fil est plongée dans une solution basique KOH et une tension sinusoïdale est appliquée entre l'électrode de référence et le fil de tungstène. Le fil en tungstène à extrémité pointue, est ensuite chauffé sous vide par bombardement électronique et/ou ionique pendant quelques secondes. Ceci permet d'affiner la forme et le rayon de courbure de la pointe. De plus, ce processus permet d'éliminer les impuretés et les couches d'oxydes qui peuvent jouer sur l'efficacité de la sonde [3, 5,13].

I.2.3 Avantages et inconvénients des sondes à pointe diffusante

Les sondes à pointes diffusantes sont largement disponibles sur le marché. Différentes natures et formes se présentent en fonction des applications envisagées. Le rayon de courbure de sondes semi-conductrices et métalliques peut atteindre 10 nm, permettant ainsi une haute résolution latérale. Le problème dû aux effets thermiques rencontrés avec les sondes à ouverture est minimisé avec l'utilisation des pointes. Cependant, la source d'éclairage en SNOM à pointe diffusante est en champ lointain. Ainsi, le signal optique correspondant au champ proche généré doit être extrait d'un large bruit de fond [22].

I.3. Résolution des microscopes en champ proche

Quel que soit le mode de microscopie optique en champ proche adopté, à ouverture ou à pointe diffusante, la résolution atteinte à l'échelle submicrométrique ne dépend que très peu de la longueur d'onde de la source d'éclairage contrairement à la microscopie optique classique [17]. Cette résolution dépend essentiellement de la taille de l'ouverture d'une pointe à ouverture et du diamètre et de la forme des sondes à pointes diffusantes [3, 17]. Cependant, d'autres paramètres peuvent influencer la résolution de l'imagerie comme [11] :

- La distance sonde-échantillon : une faible distance sonde-échantillon assure une interaction plus forte de cette dernière avec les ondes évanescentes du domaine de champ proche. Une sonde plus proche à la surface de l'échantillon exploitera des détails de surface plus fins.
- Le pas de balayage de la sonde : en balayant la surface de l'échantillon dans le plan x y, plus le pas effectué par la sonde est petit, mieux l'image sera résolue et les petits détails exploités. Ce paramètre est aussi lié à la taille de la sonde.

Références bibliographiques des annexes 1 et 2

- [1] BRISSINGER D. Etude et manipulation de modes résonants en champ proche optique. Optique/photonique. Thèse Université de Bourgogne, 2010, 201 pages.
- [2] VIGOUREUX J-M. De l'onde évanescente de Fresnel au champ proche optique *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, 2003, Volume 28, n° 3-4, p. 525-548.
- [3] COURJON D., BAINIER C. Le champ proche optique. Théorie et applications. Springer-Verlag France et France Télécom R&D, 2001, p. 1-344. Collection technique et scientifique des télécommunications, ISBN 2-287-59720-4.
- [4] NOVOTNY L. "The history of near-field Optics" in Progress in Optics, Elsevier 2007.
- [5] LEMOINE P-A., DE WILDE Y. La nano-imagerie par microscopie optique en champ proche. *Techniques de l'Ingénieur*, 2007, NM 7-100, p. 1-18.
- [6] NOVOTNY L. From near-field to optical antennas, *Physics Today*, 2011, 64, p. 47-52.
- [7] SYNGE H. E. XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1928, 6, p. 356-362.
- [8] ASH EA. NICHOLLS G. Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *Nature*, 1972, 237, p. 510-512.
- [9] BINNIG G., ROHRER H. Surface Studies by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters*, 1982, 49, p. 57-61.
- [10] BINNIG G., ROHRER H., Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Physica Acta*, 1982, 55, p. 726-735.
- [11] MARTIN M. Caractérisation par Microscopie en Champ Proche Optique de Composants de l'Optique Intégrée. Matière Condensée, Surfaces et Interface. Thèse Université de Lyon, 2003, 153 pages.
- [12] SETZ P.D. Laser Ablation Mass Spectrometric Imaging beyond the Diffraction Limit. Thèse Swiss Federal Institute of Technology ETH Zurich, 2006, 370 pages.
- [13] SALVAN F., THIBAUDAU F. Microscopie à sonde locale. *Techniques de l'ingénieur*, 1999, p 895 – 3- 895-17.
- [14] POHL DW., DENK W., LANZ M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*, 1984, 44, p. 651-653.
- [15] LEWIS A., ISAACSON M., HAROOTUNIAN A., MURAY A. Development of a 500 Å spatial resolution light microscope. *Ultramicroscopy*, 1984, 13, p. 227-231.
- [16] BETZIG E., ISAACSON M., LEWIS A. Collection mode near-field scanning optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 1987, 51, p. 2088-2090.
- [17] NOVOTNY L., STRANICK S.J. Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2006, 57, p. 303-313.

- [18] STÄHELIN M., BOPP M. A., TARRACH G., MEIXNER A. J., ZSCHOKKE-GRÄNACHER I. Temperature profile of fiber tips used in scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 1996, 68, p. 2603-2605.
- [19] MILES M.J., LAVER HUMPHRIS A. D., HOBBS J.K. Resonant Scanning Near-Field Optical Microscopy, 2009, Brevet US007498564B2.
- [20] MEYER K.A., OVCHINNIKOVA O., NG K., GOERINGER D. E. Development of a scanning surface probe for nanoscale tip-enhanced desorption/ablation. *Review of scientific instruments*, 2008, 72, p. 123710-1 – 123710-4
- [21] MAUSER N., HARTSCHUCH A. Tip-enhanced near-field optical microscopy, *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, p. 1248-1262.
- [22] AESCHIMANN L., Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscope Probe for Transmission Mode Operation. Institute of Microtechnology, Thèse Université de Neuchâtel ,2004, 119 pages.

Annexe 3 : Répartition des cratères sur la surface de l'échantillon

Les premiers essais d'ablation laser en champ proche ont été réalisés par balayage continu de la surface de l'échantillon. Sur une zone de quelques μm de côté ($5 \mu\text{m}$ ou $10 \mu\text{m}$), la pointe illuminée par le faisceau laser d'ablation balaye la surface l'échantillon. La répartition des cratères obtenus est fonction de la vitesse de balayage de la pointe et de la fluence du laser. Nous présentons quelques exemples de la répartition des cratères, observés par MEB.

- **Fréquence du laser**

La figure A-6 montre les résultats de répartition des cratères en fonction de la fréquence du laser pour une même vitesse de balayage de la pointe de 2 lignes/secondes.

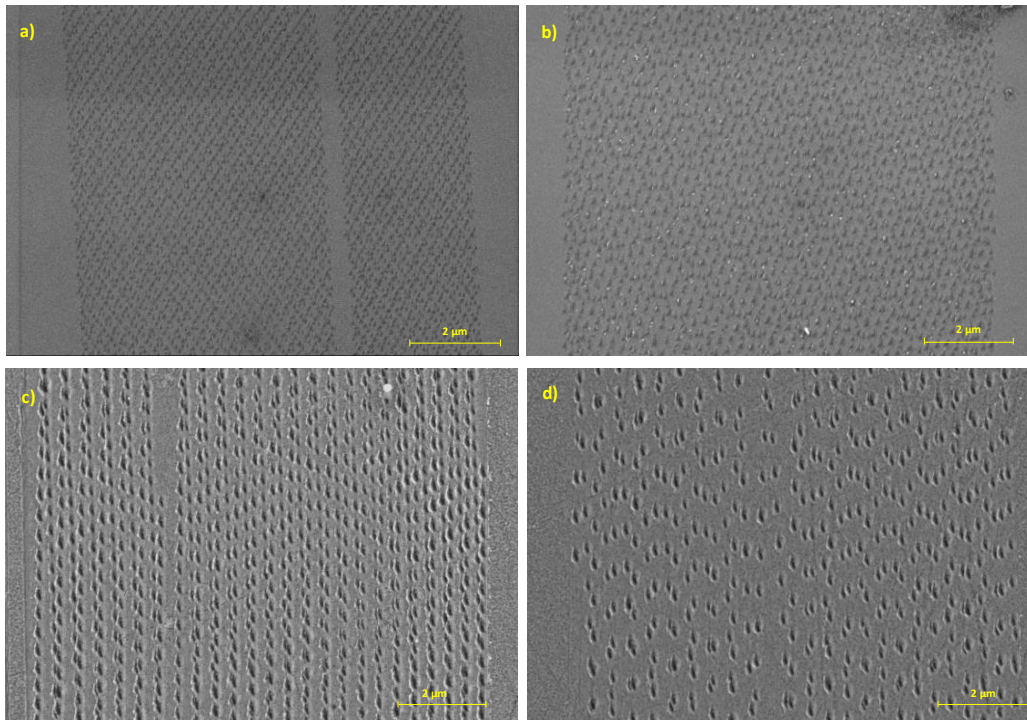


Figure A-6 : Répartition des cratères sur la surface d'un échantillon d'or en fonction de la fréquence laser : a) 10 Hz ; b) 5 Hz ; c) 2 Hz ; d) 1 Hz (vitesse de balayage égale à 2 lignes/seconde)

Nous pouvons remarquer que la répartition des cratères à la surface de l'échantillon dépend de la fréquence du laser. En diminuant la fréquence, le nombre de cratères obtenus par ligne de cartographie est réduit et les cratères sont plus espacés.

- **Nombre de lignes par cartographies**

Des essais d'ablation ont été effectués en faisant varier la résolution de l'image. La résolution de l'image en AFM définit le nombre de lignes par cartographies et le nombre de point par ligne. La répartition des cratères a montré une dépendance à cette résolution. La figure A-7 présente les résultats de la répartition des cratères en fonction de la résolution de l'image.

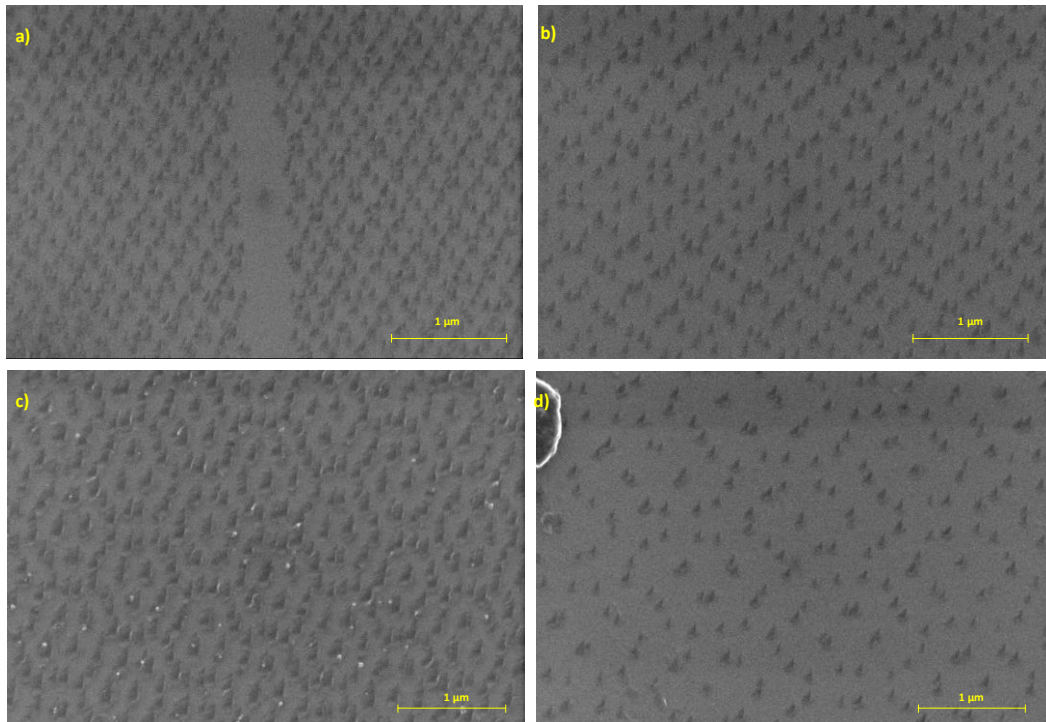


Figure A-7 : Répartition des cratères sur la surface du silicium;
 $F_{laser} = 10 \text{ Hz}$ et vitesse de balayage 2 ln/s : a) 512 lignes, b) 256 lignes
 $F_{laser} = 5 \text{ Hz}$ et vitesse de balayage 2 ln/s : c) 512 lignes, d) 256 lignes

Nous observons que le nombre de lignes des cartographies, le nombre d'impacts laser et le nombre de cratères font varier proportionnellement la résolution mais la forme des motifs ainsi que la répartition des cratères ne changent pas.

La répartition expérimentale des cratères en fonction de la fréquence du laser et du nombre de lignes par cartographies est en accord parfait avec la distribution théorique obtenue par une simple simulation du mouvement de balayage de la pointe de l'AFM.

Annexe 4 : Essais d'ablation laser en champ proche avec des pointes fines (longueur d'onde 532 nm)

Comme indiqué dans la partie II.1 du chapitre IV, pour une seule impulsion laser, des cratères ont été mis en évidence avec la pointe de silicium revêtue de diamant dopé au bore de rayon de courbure entre 100 et 150 nm. Des tests ont également été réalisés avec une pointe de silicium revêtue d'une fine couche d'or et présentant un rayon de courbure inférieur à 20 nm. Les essais ont été réalisés sur un substrat de tantale pour une fluence laser de 80 mJ/cm² et pour un cumul de 40 et 80 tirs. Les résultats sont montrés figure A-8.

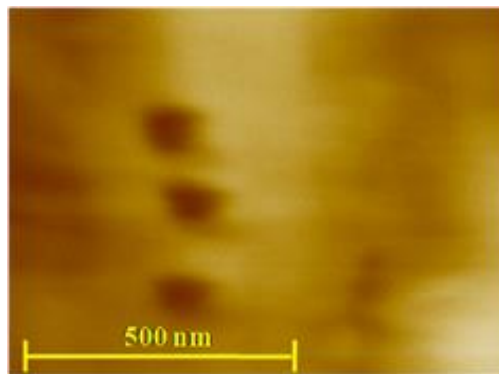


Figure A-8 : Cumuls de 40 tirs sur un échantillon de tantale; pointe silicium revêtue d'or de rayon de courbure < 20 nm (distance pointe-échantillon = 5 nm).

Après un cumul de 40 tirs, des cratères de diamètre d'environ 80 nm à mi-hauteur et de 5 nm profondeur environ ont été obtenus sur l'échantillon de tantale. Dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant une pointe silicium revêtue de diamant dopé au bore, les cratères obtenus après 40 tirs présentent des dimensions d'environ 140 nm de diamètre à mi-hauteur et de 22 nm de profondeur. Cependant, après quelques essais (3 à 4 cratères à 40 tirs chacun) avec la pointe silicium revêtue d'or, nous n'observons plus de formation de cratères. Ceci peut être lié à la pulvérisation de la fine couche d'or qui assure le revêtement de la pointe. La figure A-8 montre une représentation en trois dimensions de deux cratères formés sur le tantale avec une pointe fine de silicium revêtue de l'or.



Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 1534

Development of a tip enhanced near-field laser ablation system for the sub-micrometric analysis of solid samples

Chirelle Jabbour,^{*a} Jean-Luc Lacour,^a Michel Tabarant,^b Alexandre Semerok^b and Frédéric Chartier^{*c}

A near-field laser ablation system was developed for the analysis of inorganic solid samples in the nanometer resolution range. The instrument is based on the coupling of a nanosecond Nd:YAG laser with an atomic force microscope. The technique uses a tip enhancement effect obtained by the interaction of laser radiation with the conductive tip of the AFM maintained at a few nanometers above the sample surface. By applying this technique to conducting gold and semiconducting silicon samples, a lateral resolution of 100 nm was demonstrated. With a single laser pulse, craters of about 100 nm in diameter and a few nanometers in depth were obtained. A multi-parametric study was carried out in order to understand the effect of different experimental parameters (laser fluence, tip-to-sample distance, sample and tip nature) on the near-field laser ablation efficiency, crater dimensions and amount of ablated material. Numerical simulations of the localized heating with a home-made 3-D code presented a good explanation for the nanometer-sized crater diameters obtained in our experiments.

Received 12th February 2016
Accepted 7th June 2016

DOI: 10.1039/c6ja00044d

www.rsc.org/jaas

Introduction

There exists a strong need for local chemical characterization and analysis at the nanometer scale in many branches and scientific fields such as materials research, nanoelectronics, biology and geology.^{1–5} As a consequence, analytical techniques for the chemical characterization of solid samples with sub-micrometer resolution are gaining importance in many scientific fields.

Laser ablation is a widespread, convenient and versatile sample introduction technique for the elemental analysis of solid samples.^{6,7} When coupled to emission or mass spectrometric techniques (laser induced breakdown spectroscopy, laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry...),^{7–15} laser ablation has over the years demonstrated its performance for trace and ultra-trace analysis in many applications.^{15–17} However, despite these advantages, the micrometric resolution of the laser ablation technique has prevented its use for chemical analysis at the nanometer scale. Because of the optical diffraction limit, laser light cannot be

focused on dimensions smaller than half of its wavelength.^{1–5} The best achieved resolution of laser ablation is in the range of a few micrometers.⁹

Nano-structure imaging techniques such as scanning near-field optical microscopy (SNOM), atomic force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM) are able to extend the range of surface measurements down to the nanoscale.² The main disadvantage of these methods is not being able to determine the chemical composition of the surface of interest.^{1–3} Hence, what is needed is a high resolution analytical technique simultaneously providing both the topography at the nanoscale and the chemical information of the sample.

Near-field laser ablation (NF-LA) has shown its ability to respond to this need in the nanoscale range^{1–5} thanks to the association of a defocused laser beam on a nanometric sharp tip or tapered-end fiber. When the laser light illuminates the sharp tip, it acts as an optical antenna producing a strong enhancement of the radiation intensity at the apex,¹⁷ while the tapered-end fiber acts as an optical waveguide.¹⁸ In both cases, the laser beam is locally confined to the sample surface on a very small interaction spot comparable with the tip/fiber radius. This approach breaks the far-field optical diffraction limit and leads to a local nanometric ablation.

The NF-LA approach can be operated in two main modes: apertureless and aperture modes.¹⁴ The aperture mode is assured by guiding the laser beam through an aperture tapered-end optical fiber probe.^{3–5} The apertureless mode utilizes a very small conductive sharp object immersed in the laser radiation field.^{19–21} In both cases, the nanometrical sharp object and the

^aCEA Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, Nuclear Isotopic and Elemental Analytical Development Laboratory, F-91191 Gif-sur-Yvette, France. E-mail: chirelle.jabbour@cea.fr

^bCEA Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, Surfaces Engineering and Lasers Laboratory, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^cCEA Saclay, DEN, DANS, DPC, Direction, F-91191 Gif-sur-Yvette, France. E-mail: frederic.chartier@cea.fr

tapered-end fiber are maintained at a few nanometers above the sample surface.

The lateral resolution of NF-LA depends mainly on the tip nature and dimension in the apertureless near-field approach.² In the aperture near-field approach, the resolution depends on the fiber-end dimension.² In both cases, the wavelength and light polarization are important primary factors for the electrical field enhancement.¹⁹

Several authors have successfully worked on the tip enhancement effect combining it with laser ablation in apertureless or aperture modes:

Becker¹⁹ used the apertureless near-field laser ablation approach combined with an inductively coupled plasma sector field mass spectrometer for the characterization of metallic alloy standards. The near-field enhancement effect was generated by illuminating a thin silver needle maintained above the sample. The needle position was controlled *via* the measurement of tunnel current between the needle and the sample surface. The precision of tip positioning was in the range between 20 and 25%. Needles were home-prepared by an electrolytic etching procedure from silver wires. The observed craters ranged from 200 nm to about 2 μm in diameter depending on the needle used as well as on the 'sample-to-tip' distance. The authors used this approach for elemental analysis in the nm resolution range of thin gold films deposited onto a silicon substrate.²⁰ The obtained crater diameters ranged from 500 nm to 1 μm . NF-LA was performed at different tip-to-sample distances. It was found that the amount of ablated mass and gold signal intensity were strongly dependent on the tip-to-sample distance.

Milner²¹ used the hot-tip effect to ensure a noncontact and high-quality surface modification on the polymer sample. A spatial resolution of 20 nm was demonstrated by associating a femtosecond laser beam to the sharp tip of an AFM maintained at 1 nm above the surface of a thin polymer deposit on the silicon wafer. This approach showed a better reproducibility and a higher-quality nanolithography compared to mechanical surface scratching.

Meyer¹⁷ developed a tip-enhanced desorption/ablation system for nanoscale surface sampling. A nanometer-sized silicon AFM tip with conical tapers was illuminated by a nanosecond Nd:YAG laser at a wavelength of 532 nm. The tip was located 3 nm above a deep red marker (rhodamine B dye) substrate swiped onto glass coverslips. With a single laser pulse with energy below the far-field sample damage threshold, a crater of 50 nm diameter \times 5 nm depth was obtained. This approach was also applied on indium tin oxide-coated glass coverslips with gold-coated tips. Similarly, a nanoscale crater was obtained with 150 nm diameter \times 3 nm depth.

Ghorai *et al.*²² used AFM tip enhancement laser ablation in order to transfer ablated molecules to a suspended silver wire for further laser desorption/ionization mass spectrometry (LDI-MS). A gold-coated silicon tip with 30 nm radius was held 15 nm above the sample surface. Thin films of anthracene and rhodamine 6G were deposited by evaporation onto a glass cover slip. When the AFM tip was irradiated with a 355 nm nanosecond laser Nd:YAG, the obtained crater diameters ranged

from 600 nm to 1 μm and the crater depths ranged between 150 and 800 nm.

The aperture near-field approach was for the first time used by Stöckle⁴ in 2001 to show the feasibility of combining SNOM fiber-laser ablation with quadrupole mass spectrometry. The nanoscale analysis of organic samples (anthracene) was performed at ambient pressure with a picosecond Nd:YAG laser at a wavelength of 355 nm and a near-field optical fiber tip of 170 nm diameter. A crater of 200 nm diameter \times 20 nm depth was obtained. A spatial resolution of less than 200 nm and sensitivity below 2 amol was demonstrated.

Nudnova *et al.*⁵ showed the applicability of high-resolution mass spectrometry imaging for the analysis of three common MALDI matrices at atmospheric pressure. A Nd:YLF laser was focused onto the end of tube-etched SNOM tips. The SNOM instrument was coupled to the mass spectrometer by a custom-built capillary plasma ionization source. A spatial resolution of 2 μm was demonstrated. The resolution in this study was limited by the lack of sensitivity of the ion trap mass spectrometer. In this work, it has been shown that the tip shape influenced the laser spot size on the sample surface. With the same applied energy, the diameter of the tips affected the crater volume and thus the amount of ablated mass. The influence of experimental parameters (tip dimension and laser energy) on spatial resolution and the method sensitivity are discussed.

Kossakovski *et al.*²³ developed a SNOM-based laser desorption microprobe instrument coupled to the time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) for surface topography and chemical composition analysis of an acetylcholine and dihydroxybenzoic acid solution dried on a copper plate. An etched uncoated probe with a radius of curvature less than 200 nm was maintained at 10 nm above the sample surface and illuminated by a 3 nanosecond pulsed nitrogen laser at a 20 Hz repetition rate. A spatial resolution of 1 μm was demonstrated. The authors claimed that it is possible to bring sub-micrometer resolution by improving the TOF-MS sensitivity and controlling the probe properties.

Zorba *et al.*²⁴ studied the influence of the laser wavelength on the NF-LA efficiency and crater dimensions on a silicon sample. A femtosecond Ti:sapphire laser at two different wavelengths (400 and 800 nm) was coupled to a sub-wavelength SNOM fiber probe aperture (100–150 nm). Distinct differences in the crater structures were shown in relation to the silicon absorption coefficient and optical penetration depth for each wavelength. Nanometer craters with a single laser pulse were obtained at 400 nm wavelength and a lateral resolution higher than $\lambda/13$ was demonstrated. Using the same approach, Russo's group applied far- and near-field laser induced breakdown spectroscopy LIBS on silicon samples.²⁵ For far-field LIBS with a single laser pulse, smaller craters were obtained at 400 nm wavelength rather than at 800 nm wavelength. The size of the craters ranged between 700 nm–1 μm . For near-field LIBS, at a 400 nm wavelength, craters with sub-30 nm sizes were produced. In this work, detectable spectral emission was possible only in the far-field LIBS at both wavelengths.

The aim of the work presented in this paper is to develop a new analytical system for the sub-micrometric analysis of solid samples at atmospheric pressure. For this, a tip enhanced

laser ablation approach for inorganic solid samples has been developed. A multiparametric study was conducted and the effect of the experimental parameters (laser fluence, sample-to-tip distance, sample and tip nature) on the near-field laser efficiency, crater dimensions and amount of ablated mass was investigated. The laser-sample interaction under near-field conditions was studied with a 3D “laser heating” numerical code that allowed the comprehension of the nanoscale crater dimensions.

Experimental

Materials and methods

To perform near-field tip enhanced laser ablation, the instrumentation constituted a combination of a nanosecond laser and an atomic force microscope.

A 266 nm wavelength Nd:YAG laser (Minilite Continuum, Santa Clara, California, USA) was used as the irradiation source, delivering 4 ns pulses with a repetition rate between 1 and 10 Hz. The maximum energy delivered per pulse was about 5 mJ. A Nano-Observer (CSI, Scientec, Les Ulis, France) atomic force microscope, AFM, was used to control the tip position above the sample surface and for the topographic information provided before and after the ablation in order to characterize the obtained craters.

For both NF-LA and surface scanning microscopy, the AFM tips used in this experimentation were delivered by AppNano (Applied NanoStructures, Inc. California, USA) and Nano-AndMore (Wetzlar, Germany). Different types of tips were tested in order to study the effect of the tip dimension and material on the efficiency of the near-field laser ablation.

A schematic of the experimental set-up is shown in Fig. 1. The AFM tip was illuminated by the laser beam passing through a laser energy attenuator, a diaphragm, 3 UV mirrors, a focusing lens and a half-wavelength plate. The tip axis was parallel to the laser incident plane and perpendicular to the sample surface. To obtain the strongest near-field effect, it was necessary to illuminate the tip apex with incident laser radiation perpendicular to the tip axis. In our setup, due to the mechanical design of the AFM, the laser beam was delivered with an inclination angle of 70° with regard to the tip axis. The mirrors and the focusing lens made it possible to align and to illuminate the

tip with laser fluence below the sample and the tip ablation threshold. To control the size of the interaction laser spot with the tip, a top-hat laser beam was provided by a diaphragm imaging on the tip apex. The tip was immersed in an achieved laser spot size of about 300 μm. This laser interaction spot made it possible to control the tip illumination and the fluence homogeneity. Moreover, the match between the polarization direction and the tip axis was important for a large enhancement in the near-field of a tip²⁶ so a half-wavelength plate was set in front of the lens to ensure p-polarized laser radiation parallel to the incident plane.

Sample preparation

In order to verify the dependence of the optical enhancement factor on the sample's nature and conductivity,²⁷ different types of samples were used in our experiments: a conducting sample of pure gold, a conducting tantalum sample and a semi-conducting silicon wafer sample. The aim of using different types of samples was to compare their behavior against laser heating and the oxidation risk which may occur, especially with tantalum and silicon at ambient pressure. Ionic polishing was applied to these samples to reduce most of the surface defects and to ensure a nanometric surface roughness to enable us to differentiate between the very small ablated craters and the surface defects.

Measurement procedure

The sample was placed on the AFM piezo manipulator movable in the vertical direction. A constant distance of a few nanometers was maintained between the tip and the sample surface. To be able to differentiate the ablated craters from the surface defects, the first experiments of NF-LA were applied on micrometer scanning areas on the surface sample. For example, an AFM tip scans a topographical cartography of 10 μm × 10 μm. Each line of the cartography is performed in two passes. The first one is carried out in contact mode and the line topography is saved. During the second pass, the tip follows the same memorized line topography but while lifted above the sample surface at a distance of a few nanometers, controlled by the operator. The tested distances ranged from 5 to 30 nm. The Nd:YAG laser was synchronized with the displacement of the tip. The tip was illuminated only during the second pass. By illuminating the tip apex with the laser beam, laser radiation was confined to the immediate tip vicinity and focused on a few tens of nanometers on the sample surface, leading to near-field laser ablation. In this work, all measurements were carried out in ambient air at atmospheric pressure and room temperature.

Results and discussion

NF-LA multiparametric study

The near-field laser ablation effect depends on several parameters: the tip (nature, dimension and tip-to-sample distance), laser parameters such as fluence, and the sample nature. A multiparametric study was realized in order to understand the effect of the main parameters on the dimensions of the

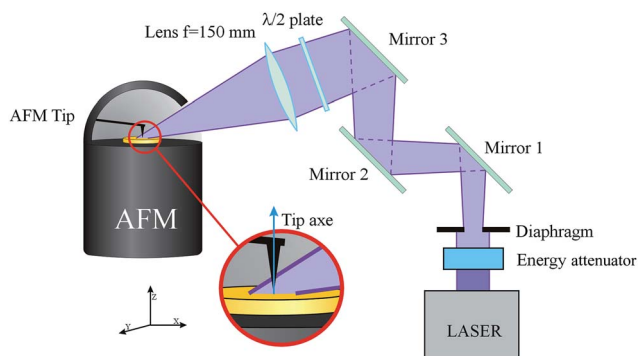


Fig. 1 Schematic experimental set-up.

produced craters, lateral resolution and the amount of ablated material.

Effect of tip parameters on lateral resolution. AFM tips of different materials and dimensions were tested: an uncoated silicon tip (diameter < 10 nm), a gold-coated silicon tip (diameter < 10 nm), a platinum-coated silicon tip (diameter < 30 nm) and a conductive diamond-coated silicon tip (diameter 200–250 nm). After near-field laser ablation, the samples were scanned with the AFM in contact mode and characterized by a scanning electron microscope (Jeol, JSM 7000F, field emission scanning electron microscope, Japan). The obtained craters were only observed with the conductive diamond-coated tip with a diameter in the range of 200 to 250 nm. With this tip, and for a single laser pulse on gold and silicon wafer samples, the size of the craters ranged from 100 to 120 nm in diameter. The craters' distribution on the sample surface depended of course on the scanning tip speed and the laser frequency. To ensure that the craters were produced following the laser interaction with the AFM tip, a simple simulation study showed that the theoretical crater distribution was in perfect agreement with the obtained experimental distribution. For the other AFM tips, no visible craters were observed. This may be related to the effect of the tip nature for which the near-field enhancement factor is low, or simply because it was not possible to visualize the craters due to their very small dimensions or due to inadequate surface roughness. All the following experiments have been realized with the conductive diamond-coated tip.

Effect of tip-to-sample distance and laser fluence on crater dimensions. The laser fluence illuminating the AFM tip was below the sample ablation threshold to ensure that the laser alone had no effect on the ablation process. Experiments were performed in order to verify the ablation threshold of the tested samples. For 4 ns laser pulses at a wavelength of 266 nm, the laser ablation thresholds were equal to 100 mJ cm^{-2} for the silicon wafer and 160 mJ cm^{-2} for the gold sample, in accordance with published data.^{28,29}

The tip-to-sample distance and the laser fluence showed a strong influence on the crater dimensions and thus on the amount of ablated mass. In fact, experiments showed that for a single laser pulse, when the tip-to-sample distance decreased, the crater diameter remained almost constant but its depth increased. In the same way, when the laser fluence increased (without exceeding the ablation threshold), the crater diameter remained almost constant too and its depth increased. Fig. 2 displays the variation of the crater depth, produced by near-field laser ablation on a gold sample as a function of the tip-to-sample distance and for different laser fluences.

This figure shows that the crater depth decreased non-linearly from 10 to 3 nm when the tip-to-sample distance increased from 5 to 30 nm for a single laser pulse at 100 mJ cm^{-2} . For a constant tip-to-sample distance of 5 nm, the crater depth decreased linearly from 10 to 2 nm when the laser irradiance dropped from 100 to 20 mJ cm^{-2} . The same experimental conditions were conducted on the silicon wafer sample. The silicon sample showed the same behavior as the gold sample with approximately half the depth values for each condition.

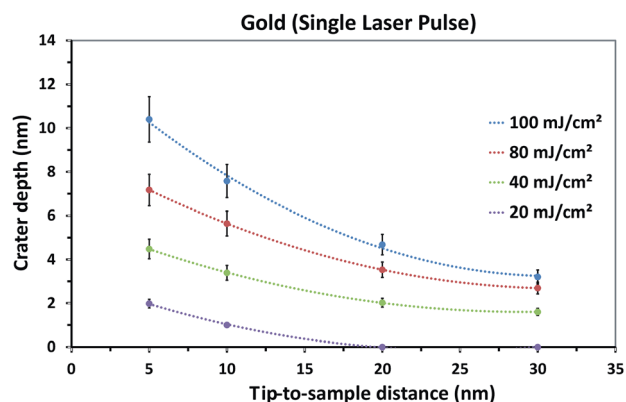


Fig. 2 Crater depth variation in a gold sample for a single laser pulse as a function of the tip-to-sample distance and for different laser fluences. The error bars for the crater depth correspond to a relative standard deviation at $k = 1$ of about 10% for six different measurements. The solid lines are drawn as a guide to the eye.

The ablated craters were scanned directly after ablation with the same scanning tip. It was verified that the crater shape obtained with the conductive diamond tip (diameter 200–250 nm) and with a thin silicon tip (diameter < 10 nm) did not show any significant differences in terms of crater dimensions.

Effect of sample nature on crater dimensions

Experiments performed with different sample materials unsurprisingly showed that the crater dimension was influenced by the sample properties such as the dielectric function, conductivity and thermal diffusion. The amount of calculated ablated mass of gold and silicon as a function of the tip-to-sample distance and for different laser fluences is given in Fig. 3. The ablated masses of gold and silicon were estimated based on a cylindrical crater shape. The real shape of the crater was not exactly known. At this scale, the exact determination of the crater dimensions was not obvious. The form of the crater could vary between that of a cone and a cylinder. In order to calculate the mass, the cylindrical shape was chosen. This shape has also been used by other groups.^{4,20}

Under the same experimental conditions, deeper craters and larger amounts of ablated mass per pulse were obtained in the case of the gold sample as opposed to the silicon wafer. At 100 mJ cm^{-2} (maximum applied fluence) and with a constant tip-to-sample distance of 5 nm, almost 2 fg of gold were ablated compared to 0.13 fg for silicon. This may be related to the sample conductivity affecting the near-field tip enhancement factor. This factor is greater for gold than for the silicon wafer.²⁷

The amount of ablated material produced by near-field laser ablation is of great analytical importance. The ablated particles will later be transported to an ICP-MS in order to perform elemental qualitative and quantitative analyses. The very small amount of ablated mass produced by a single laser pulse may not be sufficient to detect the elements of interest by ICP-MS after the particles transport. So the effect of the number of laser pulses on the amount of ablated material was studied.

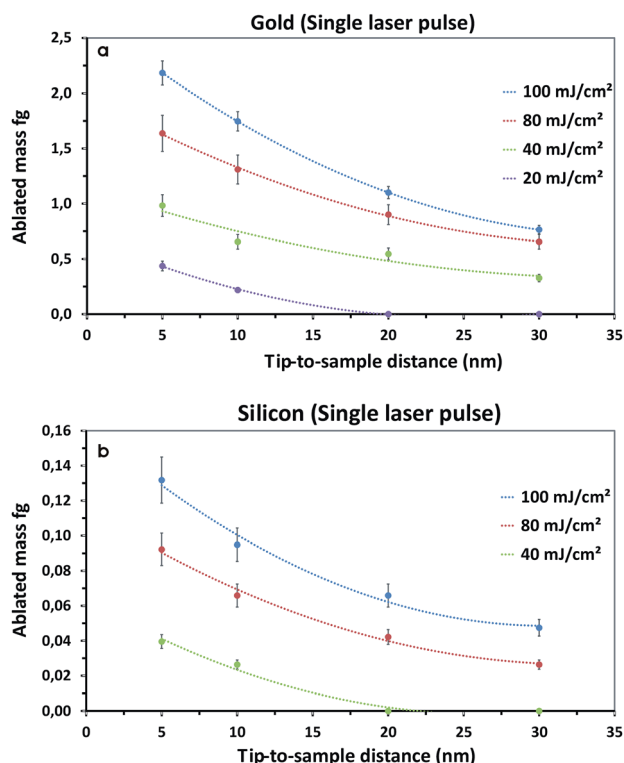


Fig. 3 Calculated ablated mass for gold and silicon samples as a function of the tip-to-sample distance and for different laser fluences. The error bars for the calculated ablated mass correspond to a relative standard deviation at $k = 1$ of about 10% for six different measurements. The solid lines are drawn as a guide to the eye.

Effect of the number of laser pulses on the amount of ablated mass. In order to determine the effect of the number of laser pulses on the amount of ablated mass, experiments were realized by increasing the number of laser pulses for a fixed tip position of 5 nm above the sample surface with a fluence of 80 mJ cm⁻². Experiments showed that deeper and larger craters were obtained by increasing the number of laser pulses for the different samples tested. Fig. 4 reports the amount of calculated ablated mass for gold, tantalum and silicon wafer samples as a function of the number of laser pulses (from 1 to 200 laser pulses).

Fig. 4 shows that the amount of calculated ablated gold was much greater than that for the tantalum sample which in turn was greater than that for the silicon one. It should be noted that the relationship between the amount of ablated mass and the number of laser pulses is non-linear. Beyond about 80 laser pulses, the amounts of ablated tantalum and silicon remained almost constant at approximately 12 and 6 fg, respectively, while the mass of ablated gold increased with the number of laser pulses and reached almost 190 fg with 200 pulses. This behavior was related to the crater dimensions for the three different samples. Fig. 5 shows the crater depth evolution as a function of the number of laser pulses for gold, tantalum and silicon wafer samples. In these experiments, the tip was always maintained at 5 nm above the sample and the laser was delivered with a fluence of 80 mJ cm⁻². The AFM images of the nanometric craters

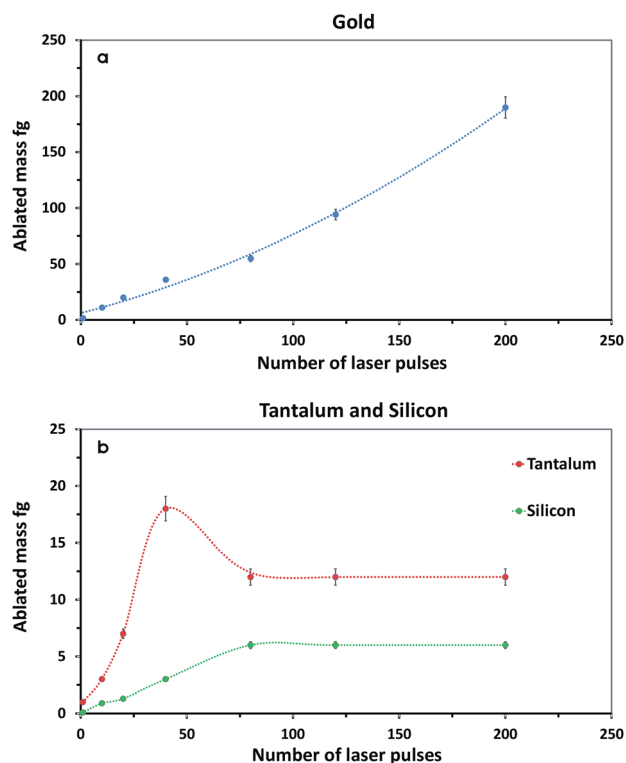


Fig. 4 Calculated ablated mass for gold, tantalum and silicon samples as a function of the number of laser pulses: constant tip-to-sample distance of 5 nm, and a laser fluence of 80 mJ cm⁻². The error bars for the calculated ablated mass correspond to a relative standard deviation at $k = 1$ of about 5–7% for four different measurements. The solid lines are drawn as a guide to the eye.

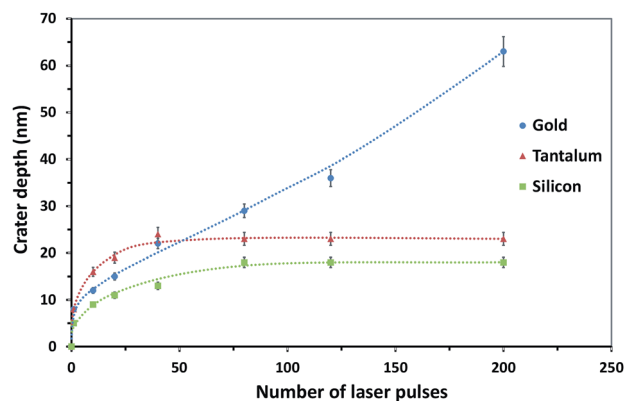


Fig. 5 Gold, silicon and tantalum crater depth evolution as a function of the number of laser pulses. Constant tip-to-sample distance of 5 nm and laser fluence of 80 mJ cm⁻². The error bars for the crater depth correspond to a relative standard deviation at $k = 1$ of about 5–7% for four different measurements. The solid lines are drawn as a guide to the eye.

produced by tip enhanced laser ablation on a gold sample are presented in Fig. 6.

From Fig. 5, one can see that the depth of the craters on the gold sample continued to increase with the number of laser pulses and reached around 60 nm with 200 laser pulses. The

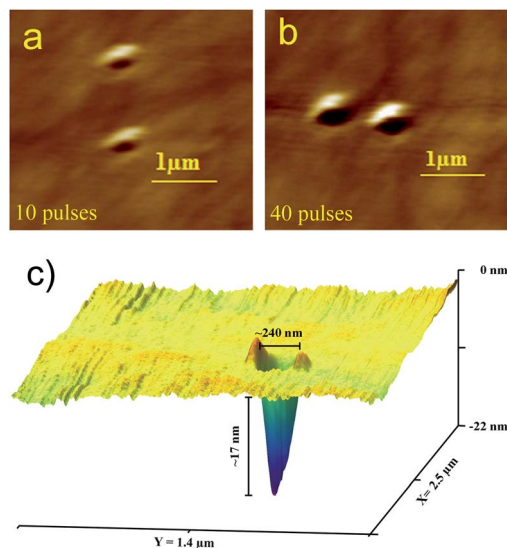


Fig. 6 AFM images of the observed craters on the gold sample produced by tip enhanced laser ablation at 80 mJ cm^{-2} : (a) 10 laser pulses; (b) 40 laser pulses. (c) 3D crater produced by tip enhanced laser ablation on the silicon sample with 200 laser pulses at 80 mJ cm^{-2} (scales of the x and y axes are not the same).

crater depth on the tantalum and silicon samples demonstrated a different behavior. Beyond 80 laser pulses, the crater depth for these materials remained constant at approximately 18 and 23 nm for the silicon and tantalum samples, respectively. Among the hypotheses that could explain this behavior is the formation of an oxide layer in an ambient atmosphere. After ablating the sample with the laser, the heated area could chemically react with the oxygen in air, and this reaction led to the formation of silicon oxides and tantalum oxides. These results were found by Mai *et al.*³⁰ during their study on a laser-induced nanomodification on a silicon surface underneath an STM tip in ambient air. Oxygen was detected in the nano-region underneath the tip after the impact of laser pulses and nano-oxidation was demonstrated. After NF-LA, our silicon samples were analyzed by Nano-Auger (Jeol, JAMP 9500 F, field emission Auger microprobe, Japan). The results showed an increase in the amount of oxygen in the ablated area in comparison with the oxygen amount in the unmodified surface, which can be related to oxidation. This hypothesis could be verified by providing a controlled atmosphere in which ablation could take place.

In a tip enhanced laser ablation approach, different mechanisms may occur to explain the nanometer sized craters. Once illuminated by a laser beam, the tip may be heated; this “hot-tip” could pattern the surface of low melting temperature samples and leads to material ablation.²¹ Another mechanism could also take place: when the laser beam is focused on the apex of a sharp tip, a high local field is generated by different sources: the dipole effect, the “lightning rod” effect which depends on the geometry of sharply pointed metal structures, and the resonant particle plasmon effect which is related to the excitation wavelength and the tip geometry.^{31,32} These different mechanisms are still being studied^{26,30–32} in order to understand the real phenomenon underneath the tip.

It should be noted that the surface sample may also be marked by a tip mechanical surface scratching under the tip. In this context, the ablated material is accumulated on the crater sides while during a tip enhanced laser ablation the material is ablated and removed away.²¹

In our work, in order to eliminate the tip mechanical effect assumption, the ablated material tests were carried out by ICP-MS. The ablated gold particles were collected on a cellulose nitrate filter by employing simple aspiration tube set at a few millimeters from the tip. The intensity of the gold signal was measured under different experimental conditions. A significant evolution of the gold signal was measured during the NF-LA tests compared to the case where the tip was completely removed from the surface. So these first tests confirm that the sub-micrometer craters were obtained by a tip-enhanced laser effect rather than by tip mechanical scratching.

Modeling code

For a solid sample under ablation, the zone under heating is known to expand as a function of heat diffusion. For ablation by 4 ns laser pulses in our experiments, the heat diffusion length was about $1.4 \mu\text{m}$ and $1.2 \mu\text{m}$ for gold and silicon samples, respectively. Thus, one would expect that the craters would be on the micrometric diameter range. In order to explain sub-micrometric crater diameters obtained in our experiments, a home-made 3-D code for heating temperature calculations was used.

Laser ablation results from local heating of a sample surface. The heated zone is distinguished not solely by the near-field intensity distribution, but also by the heat diffusion during the duration of the laser pulse. If the heat diffusion is great, the heated zone may be much larger than the localized near-field distribution. Heat diffusion depends on the sample's thermo-physical properties (thermal conductivity, thermal capacity, *etc.*) and interaction regime (near-field intensity spatial distribution, τ -laser pulse duration and energy and absorption coefficient on the laser wavelength). Thus, the possibility to carry out modeling of the temperature distribution in the heated zone with respect to the sample properties and interaction regime is seen as very important for the prediction and determination of the near-field ablation features (crater dimensions, ablation efficiency).

For the multiparametric modeling of the temperature distribution of local heating, we applied the numerical code developed in our laboratory.³³ This home-made three-dimensional code made it possible to obtain the temperature distribution $T(r, z, t)$ in the heated zone at all times for a given heating source distribution (near-field intensity distribution). Fig. 7 presents an example of the heating temperature distributions $T(r, z = 0, t = \tau)$ on the Si-sample surface heated by near-field radiation (266 nm wavelength) localized in the zone of $2r_0 = 20 \text{ nm}$ diameter. Here, the radial temperature distributions $T(r)$ were normalized to the maximal heating temperatures T_{max} at $r = 0$ and $t = \tau$. When compared to the intensity distribution of the supposed Gaussian type $f(r, z = 0) = \exp(-(r/r_0)^2)$, one can see that the zone, which has suffered the heating effect (full

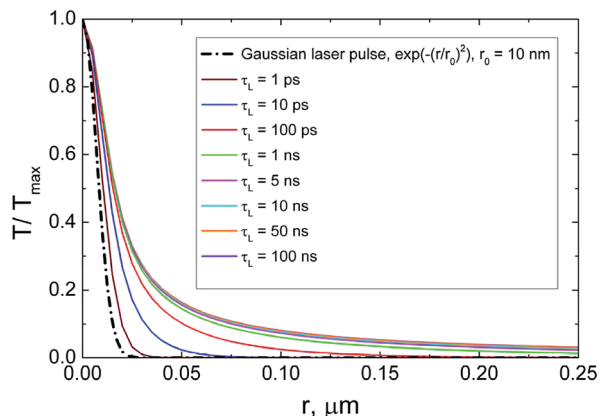


Fig. 7 Heating temperature distributions $T/T_{\max} = f(r, z = 0, t = \tau)$ obtained for the Si sample with laser pulses of 266 nm wavelength and different durations τ_L . The near-field distribution is supposed to be of the Gaussian type with $2r_0 = 20$ nm.

width at half maximum of the temperature distribution in the radial direction), is only twice as large as the near-field distribution with $2r_0 = 20$ nm. This result is valid not only for picosecond pulses, but also for 100 ns ones. As a comparison, the heat diffusion length $L = (4D\tau)^{1/2}$ for Si with 4 ns pulses is 800 nm, which is much larger than that of the calculated zone having suffered heating. Thus, the numerical simulation of local heating provides a good explanation for the nanometer crater diameter obtained in our experiments with Si and Au. With the known near-field intensity distribution (the heating sources) and our $(3D + t)$ heating model, one may predict the crater properties obtained with different samples and laser pulses (wavelength, pulse duration, near-field distribution).

Conclusions

In this study, a near-field laser ablation system was developed. The instrumentation combined a nanosecond Nd:YAG laser and an atomic force microscope. The near-field enhancement of the laser radiation effect was demonstrated on two different types of samples: conducting samples (gold and tantalum) and a semiconducting sample (silicon). The aim of the study was to identify the experimental parameters affecting the near-field laser ablation efficiency, the lateral resolution and the amount of ablated mass. The near-field laser ablation enhancement was found to be dependent on the laser fluence, tip-to-sample distance, tip and sample nature. The tip parameters influenced the lateral resolution which was of the order of 100 nm with a single laser pulse and for the different samples using a conductive diamond-coated tip with a diameter in the range of 200–250 nm. The tip-to-sample distance and laser fluence are important parameters affecting the crater dimensions and especially the crater depth. Different tip-to-sample distances (from 5 to 30 nm) and laser fluences (from 20 to 100 mJ cm^{-2}) were tested. With a single laser pulse at 100 mJ cm^{-2} and with a constant tip-to-sample distance of 5 nm, craters that were 100 nm in diameter and 10 nm deep were obtained on the gold

sample. Multiple laser pulse craters were produced by NF-LA. Under the same experimental conditions and after 200 laser pulses, almost 190 fg, 12 fg and 6 fg of, respectively, gold, tantalum and silicon were ablated. The reason for this mass difference was discussed. The nanometer-sized crater diameters obtained in these experiments were explained and validated by a home-made three-dimensional numerical code.

It was found that the near-field tip enhancement effect of laser radiation (fluence 80 mJ cm^{-2}), produced by a conductive tip with the closest possible distance (5 nm) to the surface of a conducting sample, ensured the best ablation yield and the largest amount of ablated mass. Based on this study, further investigations will be focused on the development of an AFM-ICP-MS interface for online elemental NF-LA-ICP-MS analysis. The first tests of ablated mass analysis by ICP-MS are encouraging and an intensity signal evolution during the near-field ablation has been noticed.

Acknowledgements

We express our thanks to Dr Fomichev S.V (I. V. Kurchatov Institute, Moscow) for valuable discussions regarding the application of the three-dimensional code for modeling of the local heating. We thank Mr Louis Pacheco and Mr Emmanuel Lepleux from Scientec, France for their precious help in the development of the AFM. We gratefully thank Dr Arnaud Etchberry and Dr Damien Aureau from Institut Lavoisier, Université Versailles Saint Quentin, France for the Nano-Auger analysis on silicon samples. This work has been realized within the framework of a PhD at CEA Saclay, France and Region Ile-de-France (DIM Analytics) is also acknowledged for financial support.

References

- 1 D. Cleveland and R. G. Michel, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2008, **43**, 93–110.
- 2 L. Novotny and S. J. Stranick, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2006, **57**, 303–331.
- 3 T. A. Schmitz, G. Gamez, P. D. Setz, L. Zhu and R. Zenobi, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 6537–6544.
- 4 R. Stöckle, P. Setz, V. Deckert, T. Lippert, A. Wokaun and R. Zenobi, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 1399–1402.
- 5 M. M. Nudnova, J. Sigg, P. Wallimann and R. Zenobi, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 1323–1329.
- 6 D. Autrique, A. Bogaerts, H. Lindner, C. C. Garcia and K. Niemax, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, **63**, 257–270.
- 7 K. Meissner, T. Lippert, A. Wokaun and D. Guenther, *Thin Solid Films*, 2004, **453–454**, 316–322.
- 8 S. Zhang, B. Zhang, W. Hang and B. Huang, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, **107**, 17–24.
- 9 Y. Luan, V. Zorba, X. Mao, R. Zheng and R. E. Russo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 743–748.
- 10 O. Samek, J. Lambert, R. Hergenröder, M. Liška, J. Kaiser, K. Novotny and S. Kukhlevsky, *Laser Phys. Lett.*, 2006, **3**, 21–25.
- 11 A. Sussulini and J. S. Becker, *Talanta*, 2015, **132**, 579–582.

- 12 R. E. Russo, X. Mao and O. V. Borisov, *Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 461–469.
- 13 B. Fernández, F. Claverie, C. Pécheyran and O. F. X Donard, *Trends Anal. Chem.*, 2007, **26**, 951–966.
- 14 R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez and S. S. Mao, *Talanta*, 2002, **57**, 425–451.
- 15 D. Pozebon, G. L. Scheffler, V. L. Dressier and M. A. G. Nunes, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 2204–2228.
- 16 D. Günther and B. Hattendorf, *Trends Anal. Chem.*, 2005, **24**, 255–265.
- 17 K. A. Meyer, O. Ovchinnikova, K. Ng and D. Goeringer, *Review of Scientific Instruments*, 2008, **79**, 123710.
- 18 Z. Liang, Z. Yin, H. Yang, Y. Xiao, W. Hang and J. Li, *Trends Anal. Chem.*, 2016, **75**, 24–34.
- 19 M. V. Zoriy and J. S. Becker, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, **23**, 23–30.
- 20 M. V. Zoriy, M. Kayser and J. S. Becker, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2008, **273**, 151–155.
- 21 A. A. Milner, K. Zhang and Y. Prior, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2017–2022.
- 22 S. Ghorai, C. A. Seneviratne and K. K. Murray, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2015, **26**, 63–70.
- 23 D. A. Kossakovski, S. D. O'Connor, M. Widmer, J. D. Baldeschwieler and J. L. Beauchamp, *Ultramicroscopy*, 1998, **71**, 111–115.
- 24 V. Zorba, X. Mao and R. E. Russo, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 041110.
- 25 V. Zorba, X. Mao and R. E. Russo, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 173–180.
- 26 Y. F. Lu, Z. H. Mai, G. Qiu and W. K. Chim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**, 5910–5915.
- 27 P. A. Atanasov, N. N. Nedyalkov, T. Sakai and M. Obara, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **254**, 794–798.
- 28 Q. Zhuang, K. Ishigoh, K. Tanaka, K. Kawano and R. Nakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**, 248–251.
- 29 C. A. Rohde, H. Ware, F. MacMillan, M. Meladze and M. C. Simpson, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2013, **111**, 531–537.
- 30 Z. H. Mai, Y. F. Lu, S. M. Huang, W. K. Chim and J. S. Pan, *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Nanometer Struct.–Process., Meas., Phenom.*, 2000, **18**, 1853–1857.
- 31 P. F. Liao and A. Wokaun, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 751–752.
- 32 N. Anderson, A. Bouhelier and L. Novotny, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2006, **8**, S227–S233.
- 33 A. Semerok, S. V. Fomichev, J. M. Weulersse, F. Brygo, P. Y. Thro and C. Grisolia, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 084916.

Résumé :

Une technique d'ablation laser dite en champ proche a été développée pour l'analyse chimique d'échantillons solides à l'échelle sub-micrométrique. Cette technique combine un laser Nd:YAG nanoseconde, un microscope à force atomique AFM et un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICPMS). Afin d'améliorer la résolution spatiale de la technique d'ablation laser classique, l'effet de champ proche, consistant à amplifier l'énergie du laser très localement a été mis à profit. Cet effet est obtenu par illumination, par un faisceau laser, de la pointe conductrice de l'AFM placée à quelques nanomètres (5-30 nm) de la surface d'un échantillon. En appliquant cette technique d'ablation sur des échantillons conducteurs, l'or et le tantale, et un échantillon semi-conducteur, le silicium, une résolution latérale de 100 nm et des profondeurs de quelques nanomètres ont été obtenues. Deux codes numériques développés au laboratoire ont permis l'étude de deux phénomènes intervenant aux alentours de la pointe : l'amplification du champ électrique du laser par effet de pointe, et le chauffage induit par le laser à la surface de l'échantillon. L'influence des principaux paramètres opératoires sur ces deux phénomènes d'amplification et de chauffage a été étudiée. Une étude expérimentale multiparamétrique a été réalisée afin d'étudier l'influence des différents paramètres (fluence du laser, longueur d'onde du laser, nombre de tirs laser, distance pointe-échantillon, nature et dimensions de la pointe, nature de l'échantillon) sur l'efficacité d'ablation, sur les dimensions des cratères et sur la quantité de matière ablatée. Les résultats expérimentaux obtenus en termes de dimensions de cratères sont en bon accord avec les données théoriques des codes. Enfin, des premières analyses de la matière ablatée en mode "hors-ligne" ont été effectuées par l'ICPMS. Des premiers essais de caractérisation par microscopie électronique à transmission des particules ablatées ont montré des nanoparticules d'or de diamètre compris entre 50 et 200 nm.

Mots clés : ablation laser, champ proche, ICPMS, analyse sub-micrométrique, résolution nanométrique, distance pointe-échantillon, effet d'amplification de pointe.

Development of near-field laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for sub-micrometric analysis of solid samples

Abstract:

A near field laser ablation method was developed for chemical analysis of solid samples at sub-micrometric scale. This analytical technique combines a nanosecond laser Nd:YAG, an Atomic Force Microscope (AFM), and an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICPMS). In order to improve the spatial resolution of the laser ablation process, the near-field enhancement effect was applied by illuminating, by the laser beam, the apex of the AFM conductive sharp tip maintained at a few nanometers (5 to 30 nm) above the sample surface. The interaction between the illuminated tip and the sample surface enhances locally the incident laser energy and leads to the ablation process. By applying this technique to conducting gold and tantalum samples, and semiconducting silicon sample, a lateral resolution of 100 nm and depths of a few nanometers were demonstrated. Two home-made numerical codes have enabled the study of two phenomena occurring around the tip: the enhancement of the laser electrical field by tip effect, and the induced laser heating at the sample surface. The influence of the main operating parameters on these two phenomena, amplification and heating, was studied. An experimental multi-parametric study was carried out in order to understand the effect of different experimental parameters (laser fluence, laser wavelength, number of laser pulses, tip-to-sample distance, sample and tip nature) on the near-field laser ablation efficiency, crater dimensions and amount of ablated material. The experimental results obtained in terms of crater sizes are in good agreement with the theoretical results of these codes. Finally, preliminary offline analyses of the ablated material were carried out by ICPMS. The first characterization tests by transmission electron microscopy of the ablated particles showed gold nanoparticles with diameter ranging between 50 and 200 nm.

Keywords: laser ablation, near-field, ICPMS, sub-micrometric analysis, nanoscale resolution, tip-to-sample distance, tip enhancement effect.