



**HAL**  
open science

# Processus électroniques d'excitation et de relaxation dans les solides diélectriques excités par des impulsions sir et xuv ultracourtes

Jerome Gaudin

► **To cite this version:**

Jerome Gaudin. Processus électroniques d'excitation et de relaxation dans les solides diélectriques excités par des impulsions sir et xuv ultracourtes. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT: . tel-00011599

**HAL Id: tel-00011599**

**<https://theses.hal.science/tel-00011599>**

Submitted on 14 Feb 2006

**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.

N°d'ordre : 3054

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Jérôme GAUDIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Laser & Matière Dense

---

PROCESSUS ÉLECTRONIQUES D'EXCITATION ET DE RELAXATION  
DANS LES SOLIDES DIÉLECTRIQUES EXCITÉS PAR DES IMPULSIONS  
IR ET XUV ULTRACOURTES

---

Soutenue le : 10 novembre 2005

Soutenue devant le jury composé de :

M. Gérard <b>DUJARDIN</b>	Rapporteur
M. Gérard <b>JAMELOT</b>	Rapporteur
M. Patrick <b>MARTIN</b>	Directeur de Thèse
M. Stéphane <b>GUIZARD</b>	Responsable de Thèse CEA
M. Alexandre <b>BOUZDINE</b>	
M. Eric <b>FREYSZ</b>	Président du jury
M. Sergey <b>KLIMENTOV</b>	Membre Invité
M. Andre <b>VASIL'EV</b>	Membre Invité



*L'astronome*, Vermeer de Delft

---

## Remerciements

Cette thèse présente les résultats obtenus lors d'expériences réalisées ces 3 dernières années avec le groupe de chercheurs qui a aussi eu la lourde tâche de m'encadrer : Stéphane Guizard et Ghita Geoffroy du LSI et André Belsky, Anatoly Philipov et Patrick Martin du laboratoire CELIA. C'est en effet grâce à leur motivation sans faille et leur qualités professionnelles et humaines que je peux aujourd'hui présenter ces résultats originaux. De plus, c'est à leur contact et par leur enseignement que j'espère être devenu un physicien digne de ce nom. Pour toutes ces raisons, je tiens à leur exprimer ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Je me dois aussi de remercier vivement M. Guillaume Petite, directeur du LSI, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans son laboratoire, mais aussi pour son intérêt constant pour mon travail, le poussant même à m'envoyer en Sibérie pour effectuer des expériences.

Nos expériences sont des "applications" d'application de sources lumineuses femtosecondes. La qualité de ces sources détermine en grande partie le succès de nos expériences. L'équipe source du CEA Saclay : Olivier, Michel, Fabien, David et (last but not least) Jeff a donc aussi sa part de responsabilité dans ce travail. Il est inutile de vanter leurs qualités professionnelles, leur disponibilité et leur sens de l'humour : ils sont maintenant connus dans toute l'Europe !

"L'étage du dessus", au propre comme au figuré, c'est la génération d'harmoniques assurée avec l'efficacité et la maîtrise du groupe Atto de Saclay : Patrick Monchicourt, Pascal Salières, Pierre Bréger, Hamed Merdji et Bertrand Carré. Un hommage spécial à Bertrand, outre qu'il nous a permis d'obtenir des résultats lors du 1er run de PC, il a su agrémenter de son immense culture (et de diverses citations d'Hypérion) ces longues soirées de "manip" qui furent un véritable plaisir. J'espère que sa (trop) grande modestie ne souffrira pas trop de cet hommage appuyé.

Pour les "manip" Bordelaises mes remerciements vont à l'équipe Harmoniques dite des ZERICS : Eric Constant et Eric Mével, qui ont toujours su retrouver le signal alors que tout semblait perdu (généralement tard dans la nuit).

Les expériences de PC n'auraient pu avoir lieu sans Sergey Klimentov, merci à lui pour cela et aussi pour son accueil chaleureux au GPI à Moscou et son aide à Tomsk.

L'ambiance extrêmement chaleureuse dans laquelle se sont déroulées ces 3 années est aussi un élément non négligeable du plaisir que j'ai eu à effectuer cette thèse. Je

---

dois en remercier les différentes personnes qui ont peuplées mon quotidien :

- le groupe PHI et plus particulièrement Gilles et Fabien pour m'avoir supporté dans leur bureau de façon périodique et répétée. Philippe Martin pour m'avoir permis de débiter au LSI et pour mon futur cancer généralisé du à l'exposition à diverses radiations lors d'épiques expériences crêtoises...

- Alexandre Semerok, qui a accompagné mes premiers pas dans la recherche.

- les "X-Men" *et al.* Bordelais qui ont su prendre soin de ma cirrhose : Fabien, Christophe, (N)Olivier, Dominique.

- mes camarades thésards de Saclay : Hélise (pour son sourire, sa gentillesse, sa bonne humeur), Alessandra (comme pour Hélise), Yann (futur Nobel, de la paix ou de physique?), Willem (Capot Cœur partner), Marco (Italian style with Swiss Precision...) et Guillaume, sans oublier mon ex-colocataire qui m'a fait découvrir les joies (et les peines) de la cuisine végétarienne Her Dr. Hubertus Wabnitz, et qui a bien voulu me préserver son amitié malgré son exposition prolongée à de fortes doses de noires décibels...

- M. Pier Brochure, Sylvain, Walter qui me font l'honneur de m'accorder leur amitié depuis de longues (et parfois difficiles) années.

- et en vrac (et sans ordre d'importance) : The Four Horse Men, Ludwig von B., Frédéric C., Nicolas Bouvier, Opeth, John C., Chuck S., WT...pour leur indéfectible soutien moral durant la longue période de rédaction.

Finalement il me faut rendre hommage à ma famille qui malgré mes faibles talents de vulgarisateur n'a jamais douté de l'intérêt primordial de mes travaux. Merci à vous chers parents, chers grands parents, cher frère.

En guise de conclusion j'aimerais résumer ces 3 années par cette citation qui s'applique aussi bien aux voyages qu'aux thèses : " On croit qu'on va faire un voyage, mais bientôt c'est le voyage qui vous fait, ou vous défait. "

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
Contexte scientifique . . . . .	15
Problématique scientifique . . . . .	16
<b>1 Éléments de théorie concernant les processus électroniques dans les matériaux isolants</b>	<b>25</b>
1.1 Processus d'ionisation dans les solides . . . . .	25
1.2 Processus électroniques dans la bande de conduction . . . . .	30
1.2.1 Interaction électron/phonon . . . . .	30
1.2.2 Interaction électron/photon/phonon . . . . .	37
1.2.3 Interaction électron électron : cas de l'ionisation par impact . . . . .	40
<b>2 Etude de la dynamique des électrons sous excitation lumineuse par spectroscopie de photoémission</b>	<b>53</b>
2.1 Présentation . . . . .	53
2.2 La spectroscopie de photoémission de solides . . . . .	54
2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique . . . . .	57
2.3.1 Intérêt de cette étude . . . . .	57
2.3.2 Montage expérimental . . . . .	57
2.3.3 Problèmes expérimentaux spécifiques liés à la spectroscopie de photoémission de solides . . . . .	59
2.3.4 Résultats expérimentaux . . . . .	62
2.3.5 Interprétation des spectres par le mécanisme d'absorption électron/photon/phonon . . . . .	68
2.3.6 Absorption multiphotonique directe interbranche . . . . .	69

2.3.7	Modélisation par simulation Monte-Carlo incluant les transitions directes multiphotoniques . . . . .	72
2.3.8	Modélisation par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps . . . . .	76
2.3.9	Limite du régime de transition multiphotonique . . . . .	80
2.4	Expériences de photoémission résolues en temps. . . . .	82
2.4.1	But et principe de l'expérience. . . . .	82
2.4.2	Montage expérimental . . . . .	85
2.4.3	Résultats expérimentaux . . . . .	88
2.4.4	Discussion . . . . .	93
2.5	Conclusion . . . . .	99
<b>3</b>	<b>Etude expérimentale des propriétés électroniques du diamant</b>	<b>105</b>
3.1	Propriétés physiques du diamant . . . . .	105
3.2	Etude des processus de relaxation par photoconductivité transitoire . .	111
3.2.1	Photoconductivité transitoire . . . . .	112
3.2.2	Montage expérimental . . . . .	113
3.2.3	Résultats expérimentaux . . . . .	115
3.2.4	Interprétation des résultats . . . . .	119
3.2.5	Modélisation de l'excitation d'électrons secondaires par code Monte-Carlo . . . . .	125
3.3	Spectroscopie de photoémission . . . . .	131
3.3.1	Processus d'excitation dans l'XUV . . . . .	131
3.3.2	Interprétation des structures dans les spectres de photoémission	133
3.3.3	Conclusion préliminaire concernant les expériences portant sur le diamant . . . . .	139
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>147</b>
<b>A</b>	<b>Détail des simulations Monte-Carlo</b>	<b>151</b>
A.1	Présentation . . . . .	151
A.2	Principe de la méthode de Monte Carlo . . . . .	152
A.2.1	Principe de base . . . . .	152
A.2.2	Problème des collisions . . . . .	152
A.3	Compléments sur le traitement des différents types de collision . . . . .	154

---

*TABLE DES MATIÈRES*

---

A.3.1 Phonons optiques polaires . . . . .	154
A.3.2 Phonons optiques dans le diamant . . . . .	156
A.3.3 Phonons acoustiques . . . . .	156
A.3.4 Ionisation par impact . . . . .	157
<b>B Compléments sur la photoconductivité</b>	<b>165</b>
B.1 Mise en équation . . . . .	165
B.2 Procédure de normalisation du signal . . . . .	167
<b>C Aspects techniques de la photoémission</b>	<b>175</b>
C.1 Compensation de la charge de surface . . . . .	175
C.2 Electrons de basse énergie : influence du potentiel appliqué . . . . .	178
<b>D Systèmes laser LUCA et khz du CELIA</b>	<b>183</b>
<b>E Liste de publication et articles</b>	<b>189</b>



*TABLE DES MATIÈRES*

---

# Table des figures

1	L'interaction lumière/matière : de l'absorption à l'ablation . . . . .	17
2	Représentation schématique des processus d'excitation et de relaxation dans un matériau diélectrique . . . . .	19
1.1	Schématisation des principaux régimes d'ionisation d'un atome dans un champ laser . . . . .	27
1.2	Potentiel pondérateur et paramètre de Keldysh fonction de l'éclairement . . . . .	28
1.3	Taux de collision électron phonon acoustique dans $\text{SiO}_2$ . . . . .	34
1.4	Taux de collision électron/phonon acoustique dans le diamant . . . . .	34
1.5	Relation de dispersion des phonons dans le diamant . . . . .	35
1.6	Taux de collisions électron/phonon optique dans $\text{SiO}_2$ et le diamant . . . . .	37
1.7	Taux de collision électron-photon-phonon pour le cas des 2 types de phonons optiques de $\text{SiO}_2$ . . . . .	39
1.8	Taux de collision électron-photon-phonon acoustique dans le cas de $\text{SiO}_2$ et de processus normaux . . . . .	40
1.9	Processus d'ionisation par impact . . . . .	43
1.10	Taux d'ionisation par impact dans $\text{SiO}_2$ et dans le diamant . . . . .	45
2.1	Modèle en 3 étapes de la photoémission : diagramme de bande et définition des différentes énergies utiles . . . . .	55
2.2	Variation de la longueur d'échappement des électrons en fonction de l'énergie . . . . .	56
2.3	Spectres de photoémission sur $\text{SiO}_2$ . . . . .	60
2.4	spectres de photoémission de $\text{SiO}_2$ pour différentes valeurs d'éclairement . . . . .	63
2.5	spectres de photoémission de CsI pour différentes valeurs d'éclairement . . . . .	64

TABLE DES FIGURES

---

2.6	spectres de photoémission du diamant pour différentes valeurs d'éclairement . . . . .	65
2.7	Spectres de photoémission sur CsI avec dynamique étendue . . . . .	66
2.8	Evolution du nombre d'électrons émis en fonction de l'éclairement dans le cas de CsI et SiO <sub>2</sub> . . . . .	67
2.9	Spectres Monte-Carlo de photoémission dans SiO <sub>2</sub> . . . . .	69
2.10	Diagramme de bande dans un schéma de zone étendue dans CsI . . . . .	70
2.11	Spectres de CeF <sub>3</sub> réalisés à 2 températures et 2 valeurs d'éclairéments différentes . . . . .	71
2.12	Probabilité des processus multiphotoniques en fonction de l'intensité laser	73
2.13	Evolution d'un électron dans l'espace réciproque pour SiO <sub>2</sub> . . . . .	74
2.14	Taux de transition directe multiphotonique dans SiO <sub>2</sub> . . . . .	75
2.15	Spectres de photoémissions de SiO <sub>2</sub> résultats de simulation Monte-Carlo	76
2.16	Probabilité de transition de la bande 1 vers la bande 2 dans CsI . . . . .	77
2.17	Probabilités de transitions directes dans CsI . . . . .	79
2.18	Densité de probabilité dans CsI . . . . .	79
2.19	Spectres de photoémission obtenus à éclairement et énergie constants pour différentes durées d'impulsions . . . . .	81
2.20	Spectres de photoémission pour des éclairéments variant de 0,25 à 1 TW/cm <sup>2</sup> . . . . .	82
2.21	Schéma de principe de l'expérience de photoémission pompe/sonde . . . . .	83
2.22	Spectre d'harmoniques d'ordre élevé produites dans l'argon . . . . .	86
2.23	Schéma du montage expérimental de photoémission . . . . .	87
2.24	Trace d'intercorrelation du signal pompe+sonde . . . . .	88
2.25	Spectre de Photoémission à différents délais et cinétique de relaxation sur CeF <sub>3</sub> . . . . .	89
2.26	Dynamique de relaxation dans CsI à 2 énergies différentes . . . . .	90
2.27	Dynamique de relaxation dans SiO <sub>2</sub> à 3 énergies différentes . . . . .	91
2.28	Dynamique de relaxation dans Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 3 énergies différentes . . . . .	92
2.29	Temps de relaxation dans différents matériaux . . . . .	92
2.30	Expériences pompe sonde dans le cas de deux faisceaux pompes différents	93
2.31	Dynamique de relaxation dans SiO <sub>2</sub> obtenues avec 2 harmoniques différentes . . . . .	94

---

TABLE DES FIGURES

---

2.32	Temps de vie des quasi-particules dans la bande de conduction calculé pour le diamant . . . . .	96
2.33	Représentation schématique des expériences pompe/sonde incluant les transitions multiphotoniques . . . . .	98
3.1	Maille du diamant, première zone de Brillouin et photo du diamant "Portugese" . . . . .	107
3.2	Structure électronique du diamant . . . . .	108
3.3	Structure électronique du diamant calculée suivant une approche LDA . . . . .	108
3.4	Densité d'état du diamant . . . . .	109
3.5	Constantes optiques du diamant . . . . .	110
3.6	Schéma du montage de l'expérience de photoconduction . . . . .	113
3.7	Cellule de photoconductivité + PM . . . . .	114
3.8	Signal typique de photoconductivité mesuré . . . . .	115
3.9	Signal de photoconductivité fonction de l'énergie par impulsion XUV pour les harmoniques 9 à 19. Échantillon : Diamant naturel IIa . . . . .	116
3.10	Signal de photoconductivité fonction de l'énergie par impulsion XUV pour les harmoniques 9 à 17. Diamant CVD . . . . .	117
3.11	Signal PC induit par le champ interne engendré par les charges piégées . . . . .	118
3.12	Evolution du nombre d'électrons créés pour un nombre de photons incident identique pour chaque harmonique. Diamant CVD . . . . .	120
3.13	Evolution du nombre d'électrons créés pour un nombre de photons incident identique pour chaque harmonique. Diamant naturel . . . . .	121
3.14	Nombres d'électrons secondaires excités pour l'absorption d'un photon . . . . .	122
3.15	Rendement de photoémission du diamant naturel en fonction de l'ordre des harmoniques . . . . .	123
3.16	Taux de collision dans le diamant . . . . .	125
3.17	Electrons secondaires générés en fonction de l'harmoniques utilisée en utilisant la simulation Monte Carlo . . . . .	127
3.18	Densité d'état du diamant utilisé pour les simulation MC . . . . .	129
3.19	Nombre d'électrons $2^{aires}$ générés par électron excité . . . . .	130
3.20	Spectres de photoémission du diamant . . . . .	132
3.21	Largeur des spectres expérimentaux comparés à $h\nu - E_g$ . . . . .	133
3.22	Partie haute énergie des spectres de photoémission du diamant . . . . .	134
3.23	Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec $h\nu = 26,35$ eV . . . . .	135

TABLE DES FIGURES

---

3.24	Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec $h\nu = 32.55$ eV .	136
3.25	Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec $h\nu = 35.65$ eV .	137
3.26	Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec $h\nu = 38.75$ eV .	138
3.27	Transitions identifiées en fonction de la structure de bande LDA . . . .	138
A.1	Taux de collision avec les phonons acoustiques . . . . .	155
A.2	Méthode graphique pour la détermination de l'état de l'électron après une ionisation par impact . . . . .	158
B.1	Coefficient de réflectivité du diamant . . . . .	167
B.2	Courbe de sensibilité du PM . . . . .	168
B.3	Points expérimentaux et courbe extrapolée, harmonique 15 . . . . .	170
C.1	Spectre de photoémission de $Al_2O_3$ avec et sans compensation de la charge de surface. . . . .	176
C.2	Diagramme d'énergie d'un échantillon avec et sans charge de surface . .	176
C.3	Diagramme d'énergie d'un échantillon dont la charge d'espace est com- pensée par un canon à électron . . . . .	177
C.4	Spectres de photoémission obtenus pour différentes valeurs de $V_C$ . . .	178
C.5	Spectres de photoémission obtenus pour différentes tension de polarisation	179
C.6	Spectres de photoémission obtenus pour différentes valeurs de $V_C$ . . .	180
C.7	Densité d'état et probabilité de détection . . . . .	180
D.1	Schéma du laser kHz du CELIA . . . . .	184
D.2	Schéma de principe du laser LUCA . . . . .	184





# Introduction

## Contexte scientifique

L'émergence des lasers délivrant des impulsions intenses ultrabrèves a mis à la disposition des chercheurs un formidable outil d'investigation permettant de générer et d'étudier des processus d'interactions lumière/matière nouveaux. Dans le domaine spécifique de la physique du solide, l'exemple le plus frappant est sans doute le problème du claquage optique. Partant d'un problème essentiellement technologique (tenue au flux des optiques) un nombre important de groupes ont mené des études fondamentales aussi bien expérimentales que théoriques permettant des avancées scientifiques remarquables dans la compréhension de l'interaction lumière/matière. Ces progrès ont mis à la disposition de la recherche appliquée des modèles et des paramètres indispensables à la mise en place de nouvelles technologies (micro-usinage, amélioration de la tenue aux flux des optiques), illustrant parfaitement la complémentarité et la synergie de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée.

Le travail expérimental présenté dans la présente thèse s'est déroulé en parallèle au sein du Laboratoire des Solides Irradiés (L.S.I., unité mixte de recherche CEA / CNRS / Ecole Polytechnique) et au Centre d'Etudes des Lasers Intenses et Applications (C.E.L.I.A, unité mixte de recherche CNRS / Université Bordeaux 1 / CEA). Ce partenariat entre les deux équipes s'est de plus enrichi de diverses collaborations : avec le groupe Attophysique du CEA/Saclay, les chercheurs du General Physics Institut de l'Académie des Sciences de Russie pour la partie expérimentale. Les développements théoriques et les calculs ont été réalisés pour partie grâce aux groupes théorie du LSI et de l'Université de Moscou. La multiplicité de ces collaborations reflète le large éventail des techniques et compétences nécessaires à l'étude de ce problème complexe qu'est l'interaction lumière/matière à haute intensité et les processus élémentaires électroniques



ultra-brefs qui s'y rattachent.

## Problématique scientifique

Partons d'une image simple : l'état solide s'organise comme l'arrangement périodique d'atomes, le réseau cristallin, suivant un certain motif. Cette configuration spécifique des atomes fait que les niveaux électroniques, qui sont discrets dans le cas d'un atome isolé, deviennent des bandes dans le cas d'un solide. Pour les solides diélectriques, aussi appelés isolants, les électrons des couches externes occupent les niveaux de la bande de valence et la bande de conduction est vide, ce qui explique le fait que ces matériaux ne soient pas conducteurs. Les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande où aucun état électronique n'est permis : la bande interdite. La largeur de cette bande varie de 5 eV pour le diamant à 14 eV pour le cas extrême du LiF. Dans les expériences que nous allons présenter, nous utilisons un rayonnement s'étendant de l'infra-rouge proche (noté IR  $\lambda=800$  nm,  $h\nu=1,55$  eV) à l'ultra-violet du vide aussi appelé XUV ( $10$  eV  $\leq h\nu \leq 100$  eV). Pour ce type de rayonnement, ce sont donc les électrons des bandes de valence et de conduction qui vont régir les conditions de l'interaction. Dans le cas d'impulsions lasers intenses l'interaction peut conduire à des modifications importantes du matériau comme nous avons pu le constater lors d'une étude réalisée sur des surfaces après irradiation [Guizard (2002)]. Le problème est de comprendre ce qui se passe durant l'interaction, ou comme le symbolise la figure 1, par quels processus l'absorption de la lumière peut perturber le matériau au point d'aboutir dans les cas extrêmes à sa destruction.

Il nous faut donc essayer de répondre aux questions suivantes :

1. par quels processus les électrons absorbent l'énergie lumineuse : ionisation des électrons de la bande de valence (connaître la densité d'excitation) et chauffage des électrons de la bande de conduction (connaître leur distribution en énergie).
2. comment les électrons ayant absorbé cette énergie vont se désexciter. Quels sont les processus les plus efficaces et les grandeurs caractéristiques (temporelle et spatiale) de cette phase de relaxation ?

Bien sûr des éléments de réponse ont déjà été apportés à ces questions et le scénario de l'interaction lumière/isolant peut se résumer de la façon suivante : l'absorption d'un

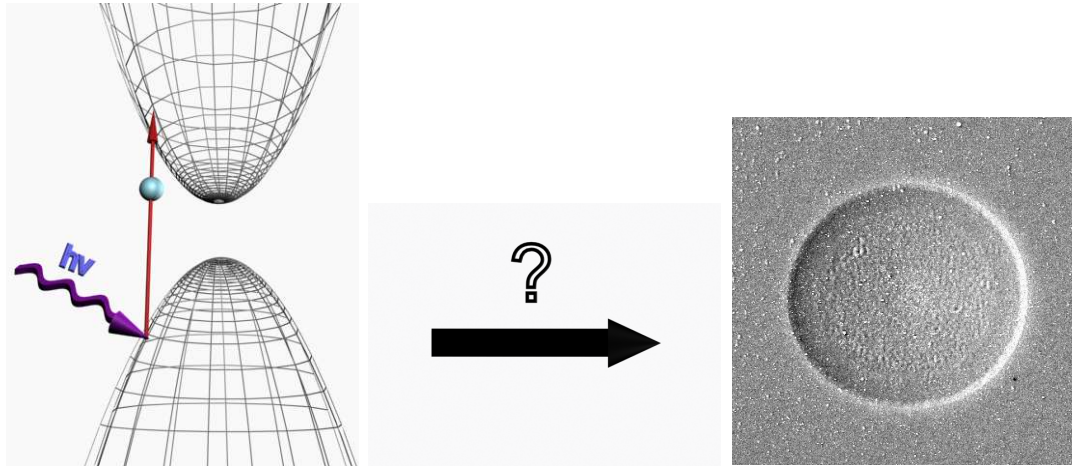


FIG. 1 – L'interaction lumière/matière : de l'absorption à l'ablation

photon par un électron des niveaux de cœur ou de la bande de valence permet d'exciter cet électron dans la bande de conduction. Il faut évidemment que le photon incident ait une énergie suffisante, soit au-delà de la centaine d'eV pour les niveaux de cœur ou quelques dizaines d'eV pour les électrons de la bande de valence. Un autre paramètre important est le flux d'énergie incident caractérisé par l'éclairement (exprimé en  $\text{W}/\text{cm}^2$  et noté  $I$ ). Dans le cas d'impulsions femtosecondes, aux faibles valeurs d'éclairement, soit  $I < 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$  pour un isolant, l'interaction est linéaire, i.e. le processus le plus probable est l'absorption d'un seul photon. Pour des valeurs d'éclaircements plus importantes cette interaction devient non linéaire et les processus multiphotoniques ont une probabilité non négligeable d'advenir. Il est ainsi possible d'exciter un électron dans la bande de conduction avec des photons dont l'énergie est inférieure à la largeur de la bande interdite.

Les électrons ainsi excités tendent à revenir à une situation d'équilibre : c'est la phase de relaxation. La figure 2 résume de façon non exhaustive la variété des processus mis en jeu durant cette phase en fonction du temps. A des échelles de temps très courtes, domaine attoseconde ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ), c'est l'ionisation par impact qui prédomine pour les électrons les plus énergétiques. Ce processus correspond à la collision d'un électron de la bande de conduction avec un électron de la bande de valence avec un transfert d'énergie permettant à ce dernier de franchir la bande interdite. Pour des temps allant de la femtoseconde à la picoseconde les processus phononiques apparaissent, ils correspondent au transfert d'énergie de la population d'électrons au réseau cristallin. Les électrons arrivant en bas de bande de conduction vont alors se recombinaer avec un trou

de la bande de valence ou bien être piégés. Ce sont tous ces processus qui président la dynamique des électrons dans un diélectrique et dont l'étude constitue l'objet des travaux menés durant cette thèse.

D'un point de vue expérimental, il existe de nombreuses techniques pour étudier ces processus. On peut dégager plusieurs catégories de méthode :

- les expériences de photoémission permettant de détecter les particules émises, électrons ou ions, lors de l'interaction et donnant accès à leur distribution en énergie. En utilisant un schéma spécial à deux impulsions, dit "pompe/sonde", il est possible de réaliser des expériences résolues en temps [Rosenfeld (1998)].
- les expériences purement optiques avec un schéma pompe sonde et permettant d'étudier les variations de l'indice optique du matériau. La mesure porte alors sur la réflectivité, la transmission ou l'absorption permettant d'accéder aux densités d'excitation en fonction du temps. La grandeur peut être mesurée directement ou de façon plus indirecte (mais plus sensible) par l'utilisation d'une méthode interférométrique [Quéré (2001)].
- il existe ensuite différentes techniques qui étudient un phénomène particulier induit lors de l'interaction ou en résultant. On peut citer les expériences de diffraction X [Sololowski-Tinten (2003)] pour étudier la réponse du réseau cristallin, la luminescence [Shimizu (2003)] pour les processus de relaxation ou encore la photoconductivité pour les processus d'excitation.

Comme nous le verrons, nos expériences portent sur la photoémission simple et résolue en temps, ainsi que sur des mesures de photoconductivité.

Dans le chapitre 1 nous rappellerons les éléments de théorie décrivant les différents processus électroniques impliquant les phonons et les photons dans les isolants. Nous nous attacherons à illustrer ces points théoriques par leur application à deux matériaux : le diamant et le quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Le calcul des taux de collision est un point extrêmement important qui sera plus particulièrement développé.

Le cadre théorique étant fixé, le deuxième chapitre porte donc sur les expériences de spectroscopie de photoémission. Elles sont de deux types : le premier porte sur l'absorption d'impulsions infra-rouges brèves dans une gamme d'éclairement jusqu'ici peu étudiée sous le seuil d'ablation des matériaux (quelques  $\text{TW}/\text{cm}^2$ , on rappelle que  $1 \text{ TW}/\text{cm}^2 = 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$ ). A ces éclairements le solide n'est pas encore endommagé et les

Dynamique de la relaxation électronique dans les solides isolants

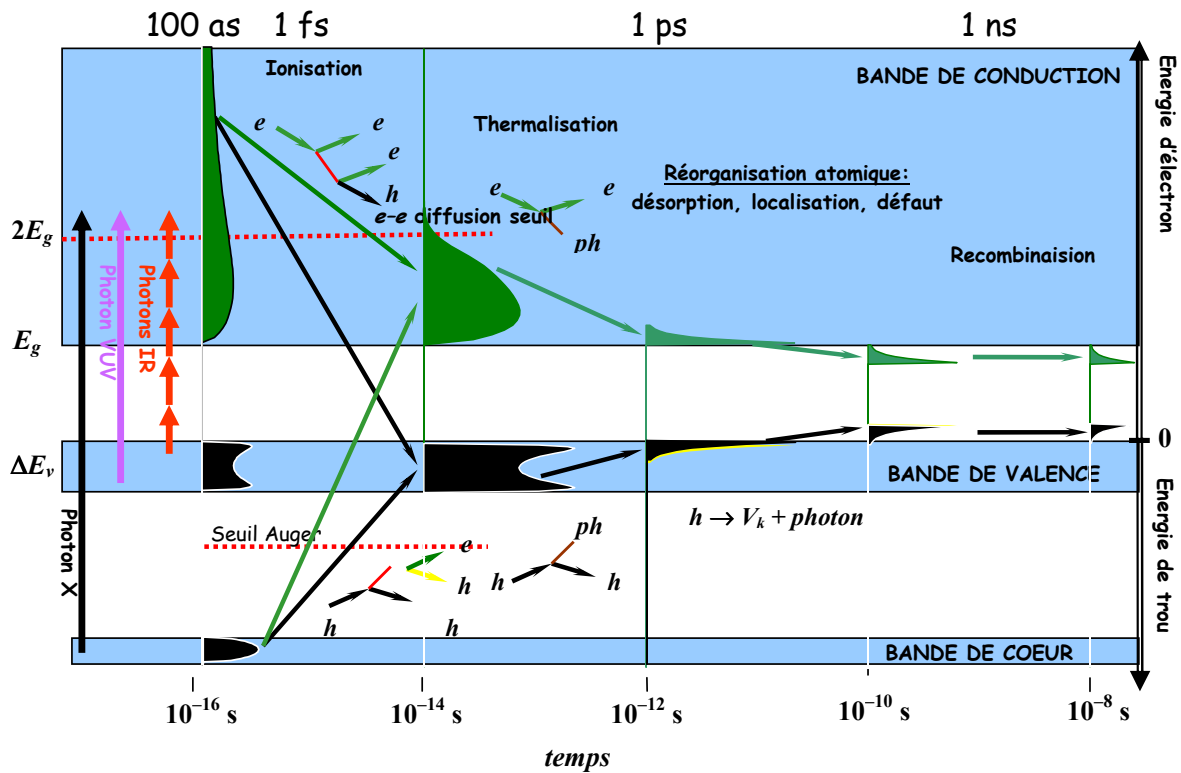


FIG. 2 – Représentation schématiques des processus d’excitation et de relaxation dans un matériau diélectrique, d’après [Vasil’ev (2000)]

La figure représente la structure électronique bande de conduction, de valence et de coeur. L’axe des abscisses représente l’évolution temporelle des processus.

en noir : les processus liés aux trous (notés h)

en vert : les processus liés aux électrons (notés e)

effets liés à la création d'un plasma en surface n'interviennent pas. Il est ainsi possible d'étudier précisément la réponse du réseau cristallin à une excitation qui demeure toutefois intense. Nous avons pu mettre en évidence l'excitation d'électrons énergétiques nécessitant l'absorption de plusieurs dizaines de photons et ceci pour des impulsions lasers courtes de 40 femtosecondes ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ). Nous verrons qu'il est impossible de décrire de tels résultats à partir des modèles d'absorption utilisés jusqu'ici. Nous proposerons donc un nouveau processus d'absorption non linéaire des photons par les électrons de la bande de conduction : les transitions directes interbranches. Nous présenterons les résultats issus de deux types de simulations : la résolution de l'équation de Schrodinger dépendante du temps d'un électron soumis à un champ laser et des simulations de type Monte Carlo permettant de prendre en compte les processus liés aux phonons et à l'interaction électron/électron (ionisation par impact). Les résultats de ces modèles confirment le rôle majeur joué par les transitions directes interbranches. La seconde étude repose sur des expériences pompe/sonde à "deux couleurs" : IR et XUV. Le but est ici de mesurer les temps caractéristiques de relaxation des électrons de la bande de conduction excités dans la gamme de quelques dizaines d'eV sur différents matériaux ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , diamant, CsI et  $\text{CeF}_3$ ). En effet avec un schéma expérimental de type pompe/sonde utilisant des impulsions laser femtosecondes, il devient possible de suivre les processus d'interaction avec une résolution femtoseconde. De plus la maîtrise croissante de la génération d'harmoniques d'ordres élevés (augmentation de l'efficacité de conversion, maîtrise des éléments technologiques permettant leur manipulation) permet de disposer de sources d'impulsions brèves et intenses dans une gamme d'énergie de photons correspondant à l'ultraviolet du vide (XUV). Ce domaine spectral correspond à des énergies d'électrons typiquement impliquées dans les processus d'ablation et de création de défauts. Les résultats obtenus sont extrêmement surprenants et nous développerons plusieurs hypothèses afin de les expliquer.

Enfin, le troisième chapitre est une étude spécifique du diamant. Ce solide est particulièrement intéressant car sa structure cristalline relativement simple permet de mener des calculs précis (calculs de bandes d'énergies, de densité d'états, de temps de vie) et donc de pouvoir confronter théorie et expérience. Il présente de plus un intérêt technologique croissant dans différentes applications (détecteurs rapides XUV et microélectronique).

L'utilisation des harmoniques d'ordres élevés lors d'expériences de photoconductivité

transitoire nous a permis d'étudier le processus d'ionisation par impact. En variant l'énergie des photons incidents, il est possible de mesurer l'efficacité des mécanismes de relaxation en fonction de l'énergie des électrons. Nos mesures ont mis en évidence un phénomène de saturation lié à un effet de la densité d'état dans la bande de conduction. Cette conclusion est de plus confortée par les résultats de simulations de la relaxation des électrons par un code Monte-Carlo.

La spectroscopie de photoémission en utilisant des impulsions XUV brèves a de plus été utilisée. D'une part, afin de compléter les mesures de photoconductivité (mesure du rendement de photoémission) et, d'autre part, afin d'étudier les mécanismes d'excitations : détermination des états électroniques initiaux et finaux. Les résultats de ces expériences sont en bon accord avec les expériences de photoconductivité.

L'ensemble des expériences et des résultats obtenus au cours de cette thèse ne peuvent, pour des raisons de cohérence, être présentés dans le corps principal de ce manuscrit. Les résultats non présentés sont joints en annexe, sous la forme des publications dans lesquelles ils ont été exposés.



# Bibliographie

- [Guizard (2002)] S. Guizard, A. Semerok, J. Gaudin, M. Hashida, P. Martin, F. Quéré  
"Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics : measurement and modelisation of crater profiles"  
Appl. Surf. Sci. **186**, 364 (2002) [16](#)
- [Shimizu (2003)] T. Shimizu, T. Sekikawa, T. Kanai, S. Watanabe, M. Itoh  
"Time-Resolved Auger Decay in CsBr Using High Harmonics"  
Phys. Rev. Lett. **91**(1), 017401-1 (2003) [18](#)
- [Quéré (2001)] F. Quéré, S. Guizard and Ph. Martin  
"Time-resolved study of laser-induced breakdown in dielectrics" Europhys. Lett. **56**(1), 38 (2001) [18](#)
- [Rosenfeld (1998)] A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, H. Varel, M. Wähmer, E. E. B. Campbell  
"Time-resolved detection of particule removal from dielectrics on femtosecond laser ablation"  
Appl. Surf. Sci. **127**, 76 (1998) [18](#)
- [Sololowski-Tinten (2003)] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, I. Uschmann, E. Forster, M. Kammler, M. Horn-von-Hoegen, D. von der Linde  
"Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit"  
Nature **422**, 287 (2003) [18](#)
- [Vasil'ev (2000)] A. N. Vasil'ev  
"Relaxation of hot electronic excitations in scintillators : account for scattering, track effects, complicated electronic structure."  
Proceedings of the 5th International Conference on Inorganic Scintillators and their applications, Moscow State University Press (2000) [19](#)





# Chapitre 1

## Éléments de théorie concernant les processus électroniques dans les matériaux isolants

Ce chapitre est consacré à la description des principaux processus élémentaires qui interviennent durant l'interaction d'une impulsion laser avec un matériau diélectrique. Dans la gamme de longueurs d'ondes où ont été menées nos études (proche infrarouge et ultraviolet du vide XUV), les propriétés d'interaction sont dominées par les processus électroniques qui prennent place dans les bandes de valence et de conduction. L'interaction est donc largement dépendante des propriétés électroniques de ces niveaux (bandes d'énergie, largeur de la bande interdite, densité d'états). Afin d'illustrer notre propos nous prendrons comme exemple le cas de deux matériaux :  $\text{SiO}_2$  et le diamant. Ces deux matériaux ont été abondamment étudiés (en partie à cause de leur intérêt technologique) donnant ainsi accès à de nombreux paramètres (sections efficaces de collisions, structure électronique...) permettant de comparer expérience et théorie. Nous commencerons donc par décrire le processus d'ionisation permettant à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction, puis la seconde partie décrira les processus électroniques dans la bande de conduction.

### 1.1 Processus d'ionisation dans les solides

Comme le montre la figure 2, il est évident que les processus d'excitation sont fonction de l'énergie des photons incidents du fait de la bande interdite. La largeur

de cette bande interdite varie de 1 eV pour les semi-conducteurs comme Si à 14 eV dans le cas du LiF. Pour exciter un électron dans la bande de conduction, il y a donc deux possibilités : soit une excitation directe avec un photon d'énergie  $h\nu > E_g$ , soit si  $h\nu < E_g$  un processus multiphotonique correspondant à l'absorption simultanée de N photons satisfaisant à  $N \cdot h\nu > E_g$ . Nous porterons notre attention sur les processus multiphotoniques.

Dans le cas des atomes l'étude des processus d'absorption multiphotoniques fut largement motivée par l'apparition du laser qui seul permet d'atteindre les éclaircissements nécessaires pour générer ce type de processus. La formalisation théorique de ce mécanisme due à Keldysh [Keldysh (1965)] est la plus généralement utilisée. Dans le cas spécifique des solides le fait qu'il y ait une structure multibande complique passablement la description, mais les travaux théoriques publiés [Duan (1998)] sont basés sur la description de Keldysh . Nous nous limiterons donc à la description qualitative de cette approche dans le cas d'un atome.

A partir de la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas non nul l'ionisation est décrite comme des transitions induites par le champ laser entre les états non perturbés de l'atome. L'atome, la molécule ou le solide absorbe un photon et se retrouve dans un état virtuel jusqu'à ce que l'énergie absorbée soit supérieure à l'énergie d'ionisation (notée  $E_I$  par la suite). L'expression de la probabilité de transition, notée  $W_N$ , est obtenue à partir d'une généralisation de la règle d'or de Fermi ([Cohen-Tannoudji (1994)], vol.II, chap.XIII) :

$$W_N = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\varphi_j, j=1 \dots N-1} \frac{\langle i | H_{\text{int}} | \varphi_1 \rangle \dots \langle \varphi_{N-1} | H_{\text{int}} | f \rangle}{\prod_{m=1}^{N-1} (E_i + m \cdot h\nu - E_{\varphi_m})} \right|^2 \cdot \delta(E_f + N \cdot h\nu - E_i) \quad (1.1)$$

pour une transition à N photons d'un état initial  $|i\rangle$  d'énergie  $E_i$  à un état final  $|f\rangle$  d'énergie  $E_f$  via des états intermédiaires  $|\varphi_j\rangle$  d'énergie  $E_{\varphi_j}$ ,  $H_{\text{int}}$  est l'hamiltonien d'interaction atome champ qui est proportionnel à l'amplitude du champ  $\vec{E}$ . Si l'ionisation nécessite l'absorption de N photons la probabilité du processus évolue en fonction de l'éclaircissement suivant  $I^N$ . On définit l'éclaircissement, exprimée en W/cm<sup>2</sup> comme le flux de photons par unité de surface.

Dans le cas d'un atome il peut arriver qu'une résonance intermédiaire soit possible dans

ce cas l'expression 1.1 diverge et ne peut donc être appliquée. Il faut de plus prendre en compte le fait que les niveaux sont déplacés lors de l'interaction avec le champ : c'est l'effet Stark dynamique. La valeur du déplacement des niveaux peut être approximée par la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un électron (considéré comme libre) oscillant dans le champ électrique. Cette énergie appelée énergie pondéromotrice, couramment notée  $U_p$ , s'exprime suivant :

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2} = \frac{\mu_0 c e^2 I}{2m\omega^2} \quad (1.2)$$

où  $E$  et  $\omega$  sont l'amplitude et la pulsation du champ électrique,  $I$  l'éclairement du laser ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ),  $\mu_0$  la permittivité du vide et  $e$  la charge élémentaire et  $m$  la masse de l'électron.

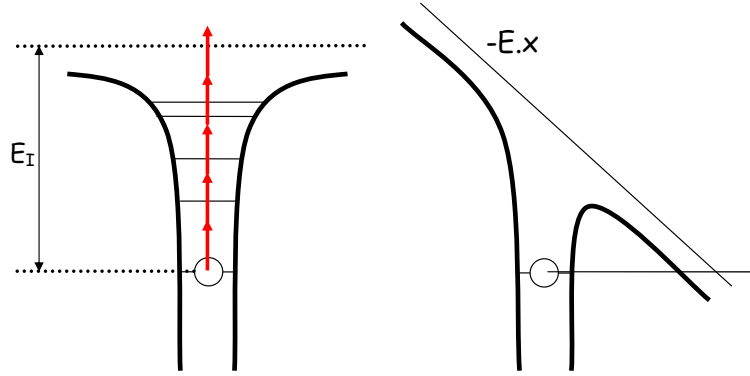


FIG. 1.1 – A gauche, l'électron est ionisé par l'absorption simultanée de plusieurs photons. A droite, au potentiel électrostatique dû à l'atome se superpose celui du champ laser ( $-E \cdot x$ )

Tant que le déplacement des niveaux reste faible comparé à l'énergie d'un photon, i.e.  $U_p \ll \hbar\omega$ , le régime d'interaction est dit perturbatif et la théorie précédente s'applique. Dans les expériences décrites par la suite nous utilisons un laser émettant à 800 nm, soit des photons d'énergie égale à 1,55 eV. Le déplacement est inférieur à 1,55 eV tant que l'éclairement ne dépasse pas  $2,6 \cdot 10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$ . Pour des intensités laser plus importantes deux régimes sont possibles. Pour le cas où  $U_p \approx \hbar\omega$ , le déplacement va induire des résonances dans les processus multiphotoniques, le régime est dit "non perturbatif". Il faut de plus noter que le potentiel d'ionisation de l'atome est de même que les autres niveaux augmenté de la quantité  $U_p$ .

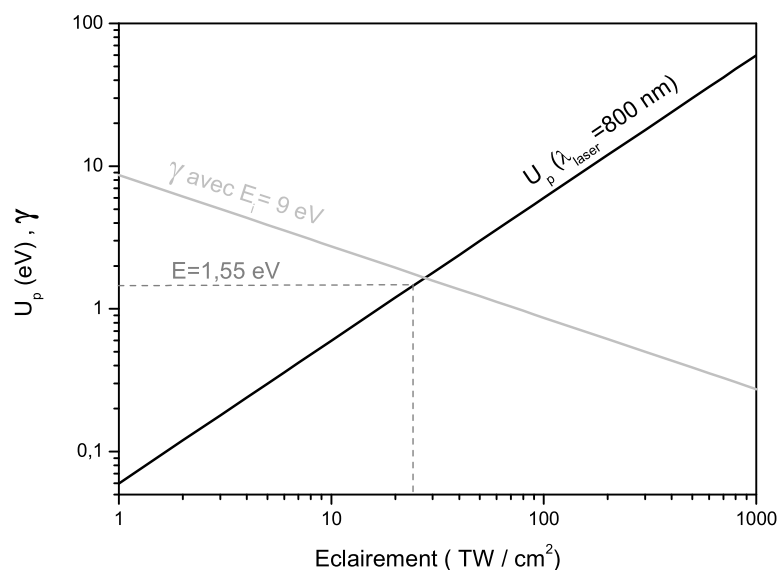


FIG. 1.2 – Potentiel pondérateur pour une longueur d'onde de 800 nm (courbe noire) et paramètre de Keldysh fonction de l'éclairement (droite grise) dans le cas de SiO<sub>2</sub> ( $m = m_e$  et  $E_I = 9$  eV)

Finalement lorsque l'éclairement induit un déplacement équivalent à l'énergie d'ionisation, le champ électrique du laser devient du même ordre de grandeur que le champ liant l'électron à l'atome. Le champ laser abaisse suffisamment la barrière de potentiel coulombien pour permettre à un électron de "traverser" (cf. fig. 1.1) : c'est le régime dit "tunnel". Il y a cependant une restriction liée à la fréquence d'oscillation du champ laser. En effet si on considère que la barrière a une largeur de l'ordre de  $l = E_I / eE$  et une vitesse  $v = \sqrt{2E_I / m}$  le temps que met l'électron pour traverser la barrière est donc de l'ordre de  $t = l / v$ . Intuitivement on comprend que le champ laser doit agir pendant un temps au moins égal à  $t$  impliquant que la période  $T$  du champ vérifie :  $T/2 \gg t$ . L'introduction du paramètre de Keldysh  $\gamma = \sqrt{E_I / 2U_p}$ , correspondant au rapport de la période optique sur le temps de traversé, permet d'obtenir un critère quantitatif déterminant le type d'interaction (perturbatif ou tunnel). Si  $\gamma \ll 1$  le régime est clairement tunnel à l'autre extrême,  $\gamma \gg 1$  l'interaction est multiphotonique.

Notre intérêt réside dans l'étude des solides et non des atomes isolés. Le régime multiphotonique a été mis en évidence expérimentalement pour les solides mais les sections

efficaces mesurées expérimentalement diffèrent de plusieurs ordres de grandeur des valeurs prédites par la théorie de Keldysh. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$  la largeur de la bande interdite est d'environ 9 eV, l'ionisation d'un électron se fait donc via un processus à 6 photons d'énergie égale à 1,55 eV. La valeur prédite par la théorie de Keldysh de la section efficace <sup>1</sup> est de  $\sigma_6=2,68.10^{-42} \text{ cm}^9\text{s}^5\text{J}^{-6}$ . Suivant différentes techniques expérimentales les sections trouvées sont :  $\sigma_6=9,9.10^{-50} \text{ cm}^9\text{s}^5\text{J}^{-6}$  [Mero (2005)],  $\sigma_6=6.10^{-52} \text{ cm}^9\text{s}^5\text{J}^{-6}$  [Lenzner (1998)],  $\sigma_6=3.10^{-56} \text{ cm}^9\text{s}^5\text{J}^{-6}$  [Li (1999)]. La grande différence entre ces valeurs s'explique par la méthode très indirecte permettant de remonter à ces valeurs. Il s'agit en effet de mesurer un seuil de dommage pour différents éclaircements puis de modéliser l'évolution de ce seuil à partir d'un modèle où  $\sigma_6$  est un paramètre libre. <sup>2</sup>.

Un autre aspect intéressant du régime multiphonique est le processus d'ionisation au dessus du seuil ou ATI ("Above-Threshold Ionization") qui correspond à l'absorption d'un nombre de photons supérieur à N. Ce processus est bien connu et observé dans les gaz et doit aussi se produire dans les solides mais sa mise en évidence expérimentale est délicate et n'a pour le moment été réalisée que de façon très incertaine dans les métaux [Banfi (2004)]. C'est cependant un phénomène intéressant car il permettrait d'injecter des électrons dans la bande de conduction avec une énergie cinétique initiale plus importante.

Les lasers actuels permettent d'atteindre des éclaircements où le régime tunnel est normalement prédominant (cf. courbe de  $\gamma$  sur la figure 1.2) cependant il n'est pratiquement jamais atteint. Les modèles et les résultats expérimentaux prennent donc comme processus dominant d'ionisation les transitions multiphotoniques même dans le domaine d'éclaircissement où  $\gamma \ll 1$  qui correspond dans le cas de  $\text{SiO}_2$  à  $I > 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Il convient néanmoins de mentionner que pour des impulsions très courtes ( $< 10 \text{ fs}$ ) certains auteurs [Lenzner (1998)] pensent avoir observé les effets du régime tunnel mais toujours à partir de mesure du seuil de claquage donc de façon très indirecte.

---

<sup>1</sup>la section efficace est définie par la relation  $\sigma_N=W_N/F$ , F étant le flux de photons. Les valeurs données ici sont en fait  $\tilde{\sigma}_N=\sigma_N/(\hbar\omega)^N$  qui est plus généralement utilisée.

<sup>2</sup>Il faut noter que des tentatives théoriques ont été faites pour prendre en compte la structure réelle de bande dans le calcul des taux de transitions [Duan (1998), Zhang (1996)] à 4 photons et les résultats de ces calculs semblent correspondre aux données expérimentales disponibles pour NaCl

## 1.2 Processus électroniques dans la bande de conduction

### 1.2.1 Interaction électron/phonon

En se propageant dans un réseau cristallin parfait non perturbé un électron ne subit pas de collisions avec les atomes constituant le réseau. Cependant, hors du domaine des basses températures les atomes du réseau vibrent. Une approche classique consiste à modéliser le réseau cristallin par un ensemble d'atomes liés à leur plus proches voisins par un ressort de masse nulle et de raideur  $K$  [Ashcroft (2002)]. Si le réseau est constitué de plusieurs atomes par mailles primitives il apparaît deux modes de vibration suivant que les atomes d'une maille, et les mailles entre elles vibrent en phase ou non. On définit alors les branches acoustiques et optiques. Pour un réseau constitué de  $P$  atomes par motif, il existe  $3P$  branches acoustiques et  $3(P-1)$  branches optiques.

Cette perturbation de la position des atomes peut être quantifiée et exprimée en termes de phonons. De façon plus formelle en écrivant l'hamiltonien total du système {atomes+électrons} on montre que les états électroniques s'adaptent instantanément et de façon continue aux vibrations du réseau, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique [Born (1927)]. Il est cependant possible de trouver des états où le terme de couplage entre les électrons et les phonons ne s'annule pas. On peut interpréter ce cas comme une collision électron phonon exprimable sous la forme d'un hamiltonien d'interaction  $H_{ep}$ . Pour traiter ce problème Bloch développa l'idée suivante : les vibrations du réseau déplacent les atomes autour de leur position d'équilibre changeant l'énergie potentielle d'une quantité  $\delta U$  par rapport à la valeur "au repos". Ce changement de potentiel est perçu par les électrons comme une perturbation pouvant entraîner une collision. En écrivant :

$$\delta U = \sum_{l,b} d_{l,b} \cdot \frac{\partial U(r_i)}{\partial d_{l,b}} \quad (1.3)$$

où  $d_{l,b}$  est le déplacement de l'atome à la position  $(l,b)$  et  $U$  le potentiel perçu par l'électron à la position  $\vec{r}_i$ . Le terme  $\partial U(r_i) \setminus \partial d_{l,b}$  peut être traité comme un opérateur de perturbation, le déplacement  $d$  s'exprimant alors en terme d'opérateurs création (noté  $a_{\vec{q},p}^*$ ) et d'annihilation ( $a_{-\vec{q},p}$ ) de phonon (de vecteur  $\vec{q}$  et appartenant au mode  $p$ ) :

$$d_{l,b} = -i \sum_{\vec{q},p} \left( \frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\vec{q},p}} \right)^{1/2} e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}} \mathbf{e}_{\vec{q},p,b} (a_{\vec{q},p}^* - a_{-\vec{q},p}) \quad (1.4)$$

où  $\rho$  et  $V$  sont la densité et le volume du solide,  $\omega_{\vec{q},p}$  et  $\mathbf{e}_{\vec{q},p,b}$  la fréquence et la polarisation du mode.

A partir de l'expression de l'hamiltonien d'interaction, il devient possible de calculer les éléments de matrice donnant accès au taux de collision électron\phonon en prenant comme état électronique une fonction d'onde de Bloch vérifiant  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{r}\cdot\vec{l}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ . L'opérateur ne peut agir qu'entre des états où le nombre de phonons (noté  $n_{\vec{q},p}$ ) diffère de 1. L'élément de matrice correspondant à la transition d'un électron d'un état  $\vec{k}$  à  $\vec{k}'$  s'écrit :

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = \left\langle n_{\vec{q},p} \left| \int \Psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) H_{ep} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \right| n_{\vec{q},p} - 1 \right\rangle \quad (1.5)$$

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = i \sum_{l,b} \left( \frac{\hbar n_{\vec{q},p}}{2\rho V \omega_{\vec{q},p}} \right)^{1/2} e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}} \int \Psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \left( \mathbf{e}_{\vec{q},p,b} \cdot \frac{\partial U(r_i)}{\partial d_{l,b}} \right) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.6)$$

la somme sur  $l$  s'effectue sur tout le cristal, dans chaque intégrale en changeant l'origine de la position  $\vec{r}$  pour le centre de la maille où se situe l'atome l'égalité (1.6) s'écrit :

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = i \left( \frac{\hbar n_{\vec{q},p}}{2\rho V \omega_{\vec{q},p}} \right)^{1/2} \sum_l e^{i(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q})\cdot\vec{l}} \sum_b \int \Psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \left( \mathbf{e}_{\vec{q},p,b} \cdot \frac{\partial U(r_i)}{\partial d_{l,b}} \right) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.7)$$

et en utilisant la propriété suivante où  $\vec{g}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $\delta$  le symbole de Kronenbourg :

$$\sum_l e^{i(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q})\cdot\vec{l}} = N \sum_l \delta_{\vec{g}, \vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}} \quad (1.8)$$

finalemnt en supposant que les fonctions  $\Psi_{\vec{k}}$  sont normalisées de telle façon que  $|\Psi|^2=1$  sur une maille on peut écrire :

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = (n_{\vec{q},p})^{1/2} \left( \frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\vec{q},p}} \right)^{1/2} \delta_{\vec{g}, \vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}} \mathcal{S}_{\vec{q},p}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (1.9)$$



où  $\mathfrak{S}_{\vec{q},p}(\vec{k}, \vec{k}')$  est l'intégrale de recouvrement dont l'expression varie suivant le type de phonon auquel la formule s'applique. L'expression montre de plus que les éléments de matrice non nuls sont ceux pour lequel :

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} - \vec{g} \quad (1.10)$$

pour les cas où  $\vec{g}$  est égal à zéro, il s'agit de processus normaux (N) dans le cas contraire, ce sont des processus Umklapp (U). La formule (1.9) décrit le cas où l'électron subit une collision et absorbe un phonon, dans le cas où l'électron émet un phonon il suffit de remplacer le terme  $n_{\vec{q},p}$  par  $(n_{\vec{q},p}+1)$ .

Le taux de collision s'obtient alors en appliquant la règle d'or de Fermi.

$$W(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \left| M(\vec{k}, \vec{k}') \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (1.11)$$

### 1.2.1.1 Cas des phonons acoustiques

Pour traiter le cas des phonons acoustiques dans les isolants Bardeen et Shockley ont développé une méthode basée sur l'expression d'un potentiel de déformation [Bardeen (1950)] telle que :

$$H_{ep} = C\Delta(\vec{r}) = C\nabla\delta d(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Ce terme correspond en fait au changement d'énergie des niveaux électroniques induit par une contrainte  $\Delta$ . Il est possible de montrer que ce terme est équivalent à l'expression (1.3). En reprenant la démarche précédemment exposée, le taux de collision peut alors s'exprimer sous la forme :

$$W_{em}^{ab}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{\pi C^2 q^2}{\rho\omega(q)V} \left[ n(q) + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{k}' - \vec{k} \mp \vec{q}) \quad (1.13)$$

où les indices "ab" et "em" indiquent les processus d'absorption et d'émission. Il reste à intégrer sur tous les états  $\vec{k}'$  possibles à partir d'un état  $\vec{k}$  donné soit :

$$W_{em}^{ab}(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{em}^{ab}(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (1.14)$$

L'intégration mène à une expression de la forme :

$$W_{em}^{ab}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{m_*}C^2}{4\sqrt{2}\pi\rho\hbar} \frac{1}{E^{1/2}} \int_0^{2k} \frac{x^3}{\omega(x)} \left[ N(x) + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] dx \quad (1.15)$$

où  $N(x)$  est la statistique de Bose-Einstein. En effectuant l'hypothèse que  $x \ll K_B T$  ( $=25$  meV à  $300^\circ\text{K}$ ) qui permet d'écrire 1.16 le calcul de la dernière intégrale de l'expression 1.15 se simplifie et donne :

$$N(x) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega(x)/K_B T) - 1} \approx \frac{K_B T}{\hbar\omega(x)} \quad (1.16)$$

$$\boxed{W_{em}^{ab}(E) = \frac{\sqrt{2}m_*^{3/2}k_B T C^2}{\pi\hbar^4 v_s^2 \rho} \sqrt{E}} \quad (1.17)$$

Pour les valeurs de  $\vec{k}$  où cette hypothèse n'est plus valable le taux s'écrit :

$$W_{em}^{ab}(E) = \frac{m_*^{3/2} K_B T C^2 E_{BZ}}{2^{5/2} \pi \rho v_s^2 \hbar^4} \frac{1}{\sqrt{E}} + \frac{m_*^2 C^2 E_{BZ}^{3/2}}{8\pi \rho v_s \hbar^4} \frac{1}{\sqrt{E}} \left[ N(k_{BZ}) + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] \left( 16 \frac{E^2}{E_{BZ}} - 1 \right) \quad (1.18)$$

Le domaine d'application de ces formules dépend de la relation de dispersion des phonons. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , si la relation 1.18 est utilisée, la limite entre les deux domaines se trouve à  $\vec{k}_{BZ}$ , correspondant à la première zone de Brillouin.

Dans le cas du diamant où les phonons sont énergétiques (140 meV pour le mode longitudinal cf. fig. 1.5) il est difficile de considérer l'interaction comme élastique et l'intégration se fait alors numériquement. Le taux de collision dans le diamant est présenté sur la figure 1.4.

Le problème majeur vient de la valeur de la constante  $C$  pour des énergies d'électrons supérieures à la largeur de la bande interdite. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , la valeur admise de  $C=6$  eV est valable jusqu'à des énergies de 10 eV ; au delà la formule 1.18 qui prédit une dépendance du taux en  $E^{3/2}$ , ne permet plus de simuler les données expérimentales qui donnent une dépendance en  $E^{-1/2}$  [Cartier (1991)]. Le traitement dans cette gamme d'énergie est donc empirique. Différents taux extraits de la littérature sont tracés sur la figure 1.3.

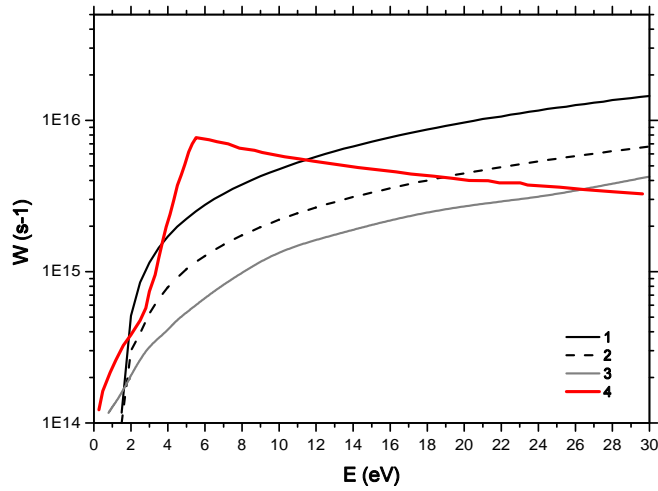


FIG. 1.3 – Taux de collision électron phonon acoustique dans SiO<sub>2</sub>  
1) taux d'émission calculé 2) taux d'absorption calculé  
3) d'après la référence [Schreiber (2002)] 4) d'après la référence [Cartier (1991)]

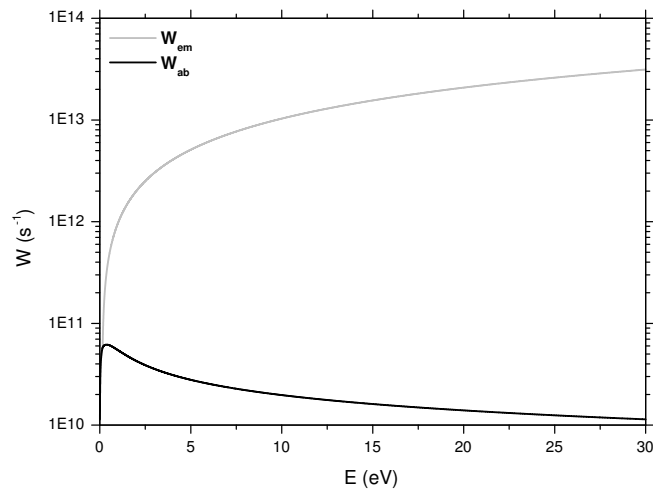


FIG. 1.4 – Taux de collision électron/phonon acoustique dans le diamant

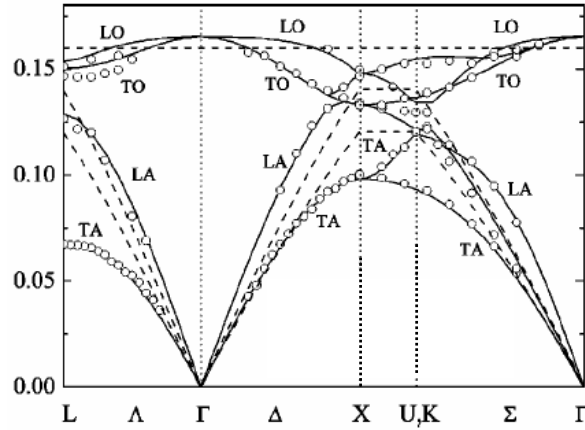


FIG. 1.5 – Relation de dispersion des phonons dans le diamant d’après [Watanabe (2004)]. En trait plein les valeurs calculées, les points sont des valeurs expérimentales, en pointillés les relations approximées utilisées dans les simulations Monte-Carlo

### 1.2.1.2 Cas des phonons optiques

A partir du moment où la maille élémentaire contient plus d’un atome, il y a apparition des phonons optiques. De plus il faut distinguer deux cas suivant que le matériau auquel on s’intéresse est covalent ou non.

#### Phonons optiques dans les matériaux covalents

Dans le cas du diamant qui est un matériau covalent les phonons optiques sont non polaires. Le calcul du couplage se fait par un traitement similaire à celui des phonons acoustiques basé sur un potentiel de déformation [Lawaetz (1969)]. L’hamiltonien d’interaction est alors proportionnel au déplacement atomique et non plus à sa dérivée comme dans le cas des phonons acoustiques. De plus, comme on peut le constater sur la figure 1.5, la relation de dispersion est suffisamment plate pour pouvoir être prise constante, impliquant que  $n(\vec{q})$  est aussi indépendant de  $\vec{q}$  (et égale à une constante notée  $n_{op}$ ).

Moyennant ces hypothèses le taux de collision s’écrit :

$$W_{em}^{ab}(E) = \frac{(D_t K)^2 m^{3/2}}{\sqrt{2\pi\hbar^3 \rho \omega_{op}}} \left[ n_{op} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] (E \pm \hbar\omega_{op})^{1/2} \quad (1.19)$$

où  $D_t K$  est la constante de couplage optique. Les taux sont tracés sur la figure 1.6.

### Phonons optiques polaires

Lorsque la maille comporte des atomes différents (matériaux ioniques et iono-covalents), il faut prendre en compte la polarisation engendrée par le déplacement des atomes. Le traitement développé par Fröhlich [Fröhlich (1954)] permet de calculer le taux de collision. En partant de l'expression du vecteur déplacement électrique  $\vec{D}(\vec{r})$  tel que :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot [\varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r})] = 0 \quad (1.20)$$

puis en développant  $\vec{D}$  en série de Fourier :

$$\vec{D}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} D_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \Rightarrow \sum_{\vec{q}} \vec{q} \cdot [\varepsilon_0 \vec{E}_{\vec{q}} + \vec{P}_{\vec{q}}] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (1.21)$$

On s'intéresse uniquement aux modes longitudinaux pour lesquels  $\vec{E}_{\vec{q}}$  et  $\vec{P}_{\vec{q}}$  sont parallèles à  $\vec{q}$ . Pour ce type de phonon 1.21 doit toujours être vérifiée impliquant que :

$$\vec{E}_{\vec{q}} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \vec{P}_{\vec{q}} \quad (1.22)$$

Il est possible d'exprimer  $\vec{P}_{\vec{q}}$  [Ziman (1960)] en fonction du déplacement  $\vec{d}$  qui comme nous l'avons vu est quantifiable en terme d'opérateur annihilation et création de phonons

$$\vec{P}(\vec{r}) = \left[ \rho \omega_{Lop}^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \right]^{1/2} \vec{d} = \alpha \vec{d} \quad (1.23)$$

$$\vec{E}_{\vec{q}} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \vec{P}_{\vec{q}} = -\frac{e}{\varepsilon_0} \left[ \rho \omega_{Lop}^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \right]^{1/2} (a_{\vec{q}}^* - a_{-\vec{q}}) \mathbf{e}_q \quad (1.24)$$

Finalement à partir de l'expression des composantes de  $\vec{E}_{\vec{q}}$  on peut déduire le potentiel  $\phi$  associé au champ qui permet d'écrire l'hamiltonien d'interaction  $H_{ep} = e\phi(\vec{r})$  avec  $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\phi(\vec{r})$

$$H_{ep} = i \frac{e}{\varepsilon_0} \left( \frac{\alpha \hbar}{2\rho V \omega_{Lop}} \right)^{1/2} \sum_{\vec{q}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{|\vec{q}|} (a_{\vec{q}}^* - a_{-\vec{q}}) \quad (1.25)$$

il vient finalement

$$M_{em}^{ab}(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{i}{|\vec{q}|} \left[ \frac{e^2 \hbar \omega_{Lop}}{2V \varepsilon_0} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \right]^{1/2} \left[ n_{op} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right]^{1/2} \quad (1.26)$$

Le calcul du taux de collision s'effectue sans difficulté à partir de l'expression 1.26 et donne :

$$W_{em}^{ab}(E) = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{e^2 \hbar \omega_{Lop}}{\hbar^2 4\pi \varepsilon_0} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \left[ n_{op} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] \frac{1}{\sqrt{E}} \ln \left| \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E \pm \hbar \omega_{Lop}}}{\sqrt{E} - \sqrt{E \pm \hbar \omega_{Lop}}} \right| \quad (1.27)$$

Il y a un bon accord entre les différents taux trouvés dans la littérature, contrairement au cas des phonons acoustiques. La figure 1.6 présente les taux obtenus en effectuant les calculs décrits précédemment. Remarquons de plus que les valeurs des taux pour le diamant sont assez faibles ( $< 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) : c'est une des spécificités de ce matériau qui lui donne des bonnes propriétés de conductivité quand des électrons sont excités dans la bande de conduction.

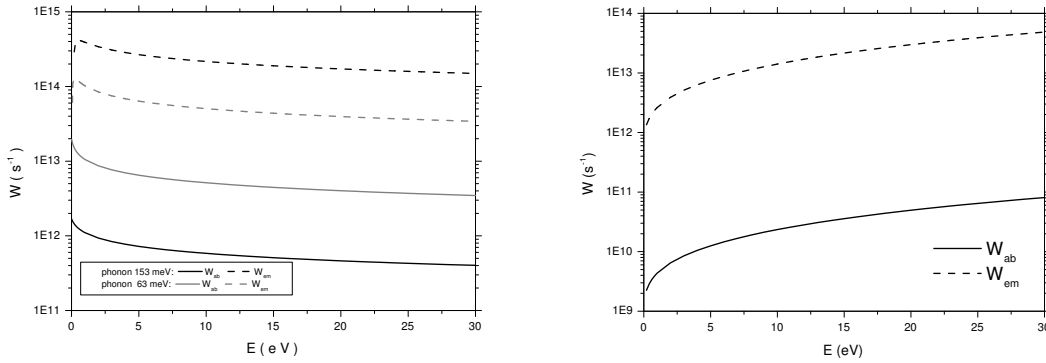


FIG. 1.6 – Taux de collisions électron/phonon optique dans SiO<sub>2</sub> (figure de gauche) et le diamant (figure de droite)

:

### 1.2.2 Interaction électron/photon/phonon

Les modèles d'interaction [Rethfeld (2004), Mao (2004), Bulkanova (2004)] élaborés pour décrire l'interaction laser fs/diélectrique prévoient la création d'une population

d'électrons dans le bas de la bande de conduction par ionisation multiphotonique ou à partir d'états de défauts suivant l'éclairement incident. La population d'électrons ainsi créée va ensuite être chauffée par l'absorption de photons par collision électron-photon-phonon ou "bremsstrahlung inverse". Seul ce mécanisme a jusqu'à présent été pris en compte pour décrire l'absorption des photons laser par la population d'électrons de la bande de conduction.

Ce processus peut être décrit théoriquement par une approche quantique en utilisant la théorie des perturbations du second ordre [Cohen-Tannoudji (1988)]. Cette approche permet d'écrire le taux de collision de la façon suivante :

$$W(|i\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_f \left| \sum_n \frac{\langle f|H|n\rangle \langle n|H|i\rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_f - E_i) dS_f \quad (1.28)$$

où H est l'hamiltonien d'interaction somme de l'interaction électron-phonon et de l'interaction électron-photon :  $H=H_{e-phonon}+H_{e-photon}$ . L'électron passe de l'état initial  $|i\rangle$  à un état final  $|f\rangle$  via un état intermédiaire  $|n\rangle$ . Quatre processus sont possibles :

- émission d'un phonon et absorption d'un photon
- absorption d'un phonon et absorption d'un photon
- émission d'un phonon et émission d'un photon
- absorption d'un phonon et émission d'un photon

L'équation 1.28 peut être développée de façon à obtenir une expression analytique en considérant une relation de dispersion de l'énergie des électrons parabolique et isotrope et en faisant certaines hypothèses sur l'hamiltonien  $H_{e-phonon}$  [Arnold (1992), Daguzan (1996)].

Dans le cas des phonons optiques polaires la relation de dispersion permet de considérer l'énergie des phonons comme constante. L'expression des taux de collision (tracés sur la figure 1.7 dans le cas de SiO<sub>2</sub> pour deux types de phonons d'énergie 63 et 163 meV) est alors :

$$\frac{q_{max}}{k} = \left( \sqrt{1 \pm \frac{\hbar\omega_{t\pm}}{E}} + 1 \right) \quad (1.29)$$

$$\frac{q_{min}}{k} = \left| \sqrt{1 \pm \frac{\hbar\omega_{t\pm}}{E}} - 1 \right| \quad (1.30)$$

$$W_{em}^{ab} = C \cdot I \cdot \sqrt{E} \cdot \left( \frac{16}{3} \left[ \left( \frac{q_{max}}{k} \right)^2 - \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^2 \right] + (3 \cos^2(\beta) - 1) \left\{ \left( \frac{q_{max}}{k} \right)^4 - \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^4 \right. \right. \\ \left. \left. \mp \left( \frac{\hbar\omega_t}{2E} \pm \frac{1}{3} \right) \cdot \left( \left( \frac{q_{max}}{k} \right)^2 - \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^2 \right) + 4 \left( \frac{\hbar\omega_t}{E} \right)^2 \ln \left( \frac{q_{max}}{q_{min}} \right) \right\} \right) \quad (1.31)$$

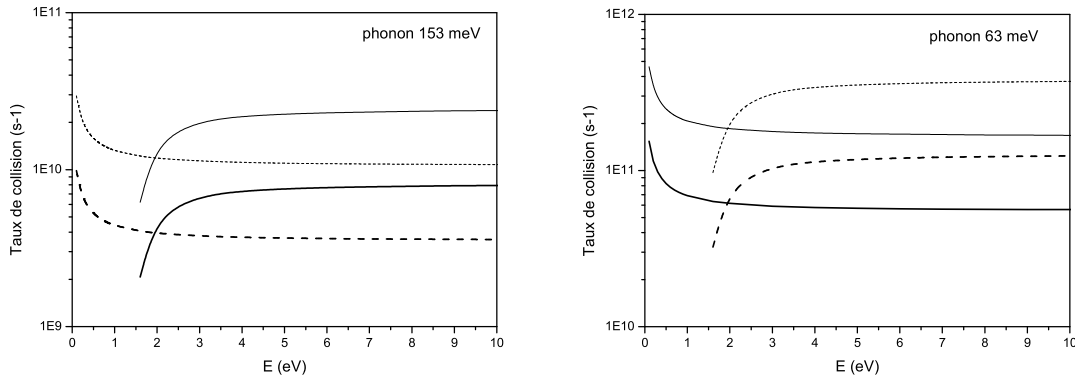


FIG. 1.7 – Taux de collision électron-photon-phonon optique dans le cas de SiO<sub>2</sub> la courbe en gras correspond à une intensité de 1TW/cm<sup>2</sup> et 3 TW/cm<sup>2</sup> dans l'autre cas. Pour les 2 courbes  $\beta = 0$  Les courbe pleines correspondent à l'absorption d'un photon, en pointillés à l'émission

où C est un paramètre dépendant des constantes du matériau et de la température, I l'éclairement en W/m<sup>2</sup>, E l'énergie de l'électron considéré,  $\hbar\omega_t$  la variation totale d'énergie de l'électron durant la collision due au photon et au phonon (en fait on prendra  $\hbar\omega_t = \hbar\omega_{photon}$ ) et  $\beta$  est l'angle entre le vecteur d'onde  $\vec{k}$  et le vecteur potentiel  $\vec{A}$ . L'absorption et l'émission font référence à l'émission ou l'absorption d'un photon. L'émission n'étant bien sûr possible que lorsque  $E > \hbar\omega_{photon}$ .



Dans le cas des phonons acoustiques :

$$\begin{aligned}
 W_{em}^{ab} = C \cdot I \cdot E^{3/2} & \left( 4 \cdot \left[ \left( \frac{q_{max}}{k} \right)^4 - \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^4 \right] \right. \\
 & + (3 \cos(\beta)^2 - 1) \cdot \left[ \left( \frac{q_{max}}{k} \right)^6 - \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^6 \mp 6 \left[ \left( \frac{\hbar\omega_t}{E} \right)^2 \pm \frac{1}{3} \right] \left[ \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^4 - \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^4 \right] \right. \\
 & \left. \left. + 3 \left( \frac{\hbar\omega_t}{E} \right)^2 \left[ \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^2 - \left( \frac{q_{min}}{k} \right)^2 \right] \right] \right) \quad (1.32)
 \end{aligned}$$

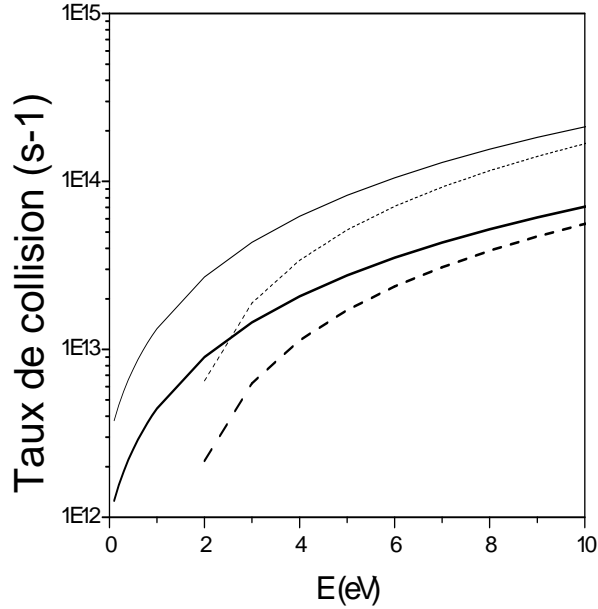


FIG. 1.8 – Taux de collision électron-photon-phonon acoustique dans le cas de SiO<sub>2</sub> et de processus normaux. La courbe en gras correspond à un éclairage de 1 TW/cm<sup>2</sup>, en trait fin à 3 TW/cm<sup>2</sup>.

Les courbes pleines correspondent à l'absorption d'un photon, en pointillées à l'émission

### 1.2.3 Interaction électron-électron : cas de l'ionisation par impact

#### 1.2.3.1 Énergie seuil

Un électron 1 dans la bande de conduction entre en collision avec un électron 2 situé dans la bande de valence. On note  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  les vecteurs d'ondes associés à ces

électrons. A l'issue de la collision les deux électrons sont dans la bande de conduction et dans les états associés à  $\vec{k}_{1'}$  et  $\vec{k}_{2'}$  (cf. fig 1.9). Lors de la collision il y a conservation de l'énergie et du moment soit :

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_{1'} + \vec{k}_{2'} - \vec{k}_2 + \vec{G} \quad (1.33)$$

$$E_{n1}(\vec{k}_1) = E_{n1'}(\vec{k}_{1'}) + E_{n2'}(\vec{k}_{2'}) - E_{n2}(\vec{k}_2) \quad (1.34)$$

où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque permettant de prendre en compte les processus Umklapp et  $E_n$  l'énergie d'un électron dans la bande d'indice n. Trouver  $E_s$  revient à trouver l'énergie minimale  $E_{n1}$  pour laquelle les deux relations précédentes sont vérifiées. En différenciant les relations 1.33 et 1.34 il vient la condition :

$$\left[ \nabla E(\vec{k}_{1'}) - \nabla E(\vec{k}_1) \right] \bullet d\vec{k}_{1'} + \left[ \nabla E(\vec{k}_{2'}) - \nabla E(\vec{k}_1) \right] \bullet d\vec{k}_{2'} - \left[ \nabla E(\vec{k}_2) - \nabla E(\vec{k}_1) \right] \bullet d\vec{k}_2 = 0 \quad (1.35)$$

ce qui implique (et en considérant de plus que les bandes de conduction et de valence sont paraboliques et isotropes) :

$$\nabla_{k_{1'}} E(\vec{k}_{1'}) = \nabla_{k_{2'}} E(\vec{k}_{2'}) = \nabla_{k_2} E(\vec{k}_2) \quad (1.36)$$

$$\nabla_{k_{1'}} E(E_c + \hbar^2 \vec{k}_{1'}^2 / 2m_e) = \nabla_{k_{2'}} E(E_c + \hbar^2 \vec{k}_{2'}^2 / 2m_e) = \nabla_{k_2} E(E_v + \hbar^2 \vec{k}_2^2 / 2m_t) \quad (1.37)$$

où  $E_c$ ,  $E_v$  sont les énergies des limites de bandes de conduction de valence, le 0 étant pris au niveau de Fermi. Les masses  $m_e$  et  $m_t$  sont celles des électrons et des trous. A partir de la dernière expression on peut déterminer les vecteurs d'ondes des 4 particules au seuil :

$$\left| \vec{k}_{1'} \right| = \left| \vec{k}_{2'} \right| = -\frac{m_e}{m_v} \left| \vec{k}_2 \right|, \quad \left| \vec{k}_1 \right| = \frac{2m_e + m_t}{m_e} \cdot \left| \vec{k}_{2'} \right| \quad (1.38)$$

et finalement en remplaçant dans l'équation 1.34 on trouve l'énergie de la particule 1 au seuil :

$$E_s = \frac{1 + 2\gamma}{1 + \gamma} E_g, \quad \gamma = \frac{m_e}{m_t} \quad (1.39)$$

Cependant cette valeur de seuil est fortement dépendante de la structure de bande du matériau considéré. En effet même dans la situation simple de bandes isotropes et paraboliques il apparaît trois cas particuliers très différents suivant la valeur de  $\gamma$  :

1.  $\gamma \ll 1$ , soit une bande de valence très plate  $E_s = E_g$ <sup>3</sup> (schéma de droite sur la figure 1.9)
2.  $\gamma = 1$  alors  $E_s = 3/2 \cdot E_g$
3.  $\gamma \gg 1$  alors  $E_s = 2 \cdot E_g$

Cette valeur peut même varier suivant la direction cristallographique comme suggéré dans le cas des semi-conducteurs [Bude (1992)]. La situation devient encore plus complexe dans le cas où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se situent pas à la même valeur de  $|\vec{k}|$  ("gap" indirect). Il faut aussi considérer les processus Umklapp et les transitions comprenant l'absorption ou l'émission de phonons : la situation est donc très fortement variable suivant les matériaux et le seuil d'ionisation par impact déterminé expérimentalement diffère souvent de la valeur théorique (pour le diamant, qui est un matériau où le "gap" est indirect, la valeur expérimentale donne  $E_s = E_g$ , de même pour  $\text{SiO}_2$ )

### 1.2.3.2 Taux de collision

Le taux de collision se calcule à partir de la règle d'or de Fermi tel que :

$$W_{ii}(|1, 2\rangle, |1', 2'\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \Psi_{1'}^*(\vec{r}_1) \Psi_{2'}^*(\vec{r}_2) \cdot H_{ee} \cdot \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (1.40)$$

où  $\Psi_i$  est la fonction d'onde associée à l'électron  $i$ . On suppose maintenant que l'interaction électron-électron est décrite par un potentiel d'interaction coulombien écranté développable en série de Fourier tel que :

$$H_{ee} = \frac{e^2}{\varepsilon(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \exp[-\lambda(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon V} \sum_{\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}}{k^2 + \lambda^2} \quad (1.41)$$

où  $\vec{k} = \vec{k}_{1'} - \vec{k}_1$  est le transfert de moment,  $e$  la charge élémentaire,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du matériau et  $\lambda$  la longueur d'écrantage. L'intégration de 1.40 en utilisant l'expression 1.41 mène à l'expression :

---

<sup>3</sup> $E_g$  est la largeur minimale de la bande de interdite issue de l'appellation anglaise "gap" qui est couramment utilisée.

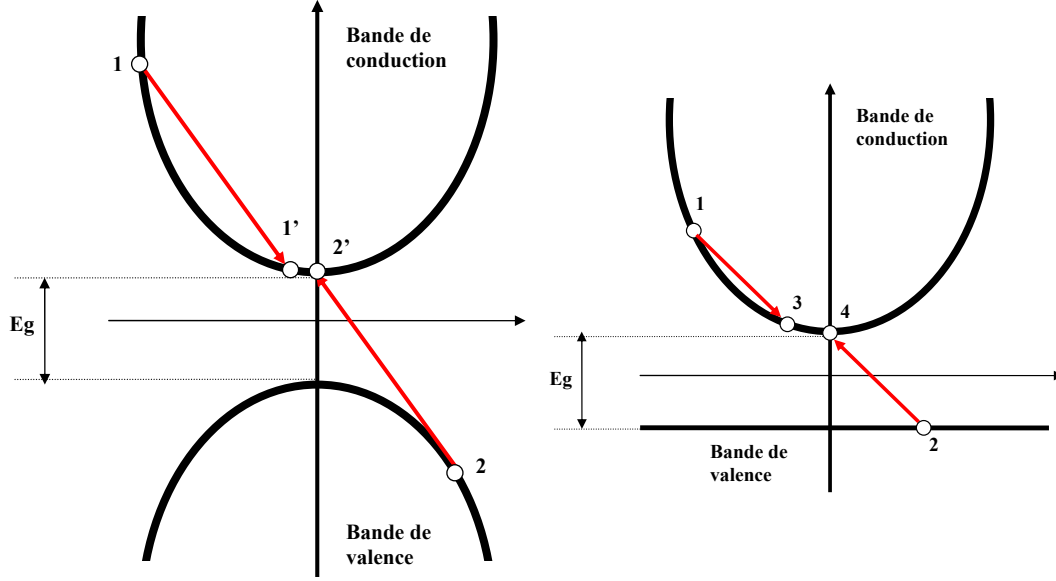


FIG. 1.9 – Processus d’ionisation par impact dans le cas où les bandes de valence et de conduction sont paraboliques (à gauche le cas où  $\gamma = 1$ , à droite  $\gamma \ll 1$ )

$$W_{ii}(|1, 2\rangle, |1', 2'\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{\varepsilon V (k^2 + \lambda^2)} I(1, 1') I(2, 2') \quad (1.42)$$

$$I(x, y) = \int_{\text{maille}} x(\vec{r}) \cdot y(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (1.43)$$

où les intégrales  $I$  représentent les termes d’interférences dus à l’utilisation de fonction de Bloch pour représenter les états électroniques. Pour obtenir le taux de collision à partir d’un état donné  $\vec{k}_1$  et sachant que la conservation du moment implique que  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_{1'} + \vec{k}_{2'}$  :

$$W_{ii}(E) = \left(\frac{e}{4\pi\varepsilon}\right)^2 \frac{m}{\hbar^3} \frac{I^2(1, 1') I^2(2, 2')}{(1 + 2\gamma)} \left(\frac{E - E_s}{E_g}\right) \quad (1.44)$$

Le calcul analytique est possible dans le cas où  $\lambda=0$ , les bandes sont paraboliques et isotropes et en négligeant les processus Umklapp (ce qui correspond aux hypothèses faites pas Keldysh [Keldysh (1960)]). Un traitement plus général est possible qui tient compte de la structure de bande, des processus Umklapp et de la dépendance des intégrales de recouvrement  $I$  par rapport à  $\vec{k}$ . L’approche théorique est strictement la même, seul le traitement mathématique est plus lourd, on se reportera aux références

[Landsberg (1991), Vasil ev (1999)] pour plus de détails.

Afin de déterminer la valeur des différents paramètres on utilise la formule :

$$W_{iip} = P \left( \frac{E - E_s}{E_g} \right)^2 \quad (1.45)$$

puis  $P$  et  $E_s$  sont utilisés comme paramètres libres. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$  en s'appuyant sur des mesures de photoémission les valeurs suivantes ont été trouvées :  $P=1,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  et  $E_s=9 \text{ eV}$  [Cartier (1991)]. Afin d'introduire une correction pour les électrons ayant une énergie supérieure à  $20 \text{ eV}$ , certains auteurs [Schreiber (2002)] utilisent le taux :

$$W_{iip} = C \cdot \left[ \frac{E/E_s - 1}{1 + D \cdot (E/E_s)^2} \cdot \ln \left( \frac{E}{E_s} \right) \right]^a \quad (1.46)$$

$$C = 1,26 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$D = 0,01$$

$$a = 0,45$$

Dans le cas du diamant, qui est un solide à "gap" indirect les calculs sur la structure de bande complète ont montré que le taux d'ionisation pouvait être approximé avec une bonne précision par la formule :

$$W_{iip} = P_0 (E - E_s)^\beta \quad (1.47)$$

avec  $P_0=3,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ eV}^{-\beta}$ ,  $E_s=5,5 \text{ eV}$  et  $\beta=4,5$

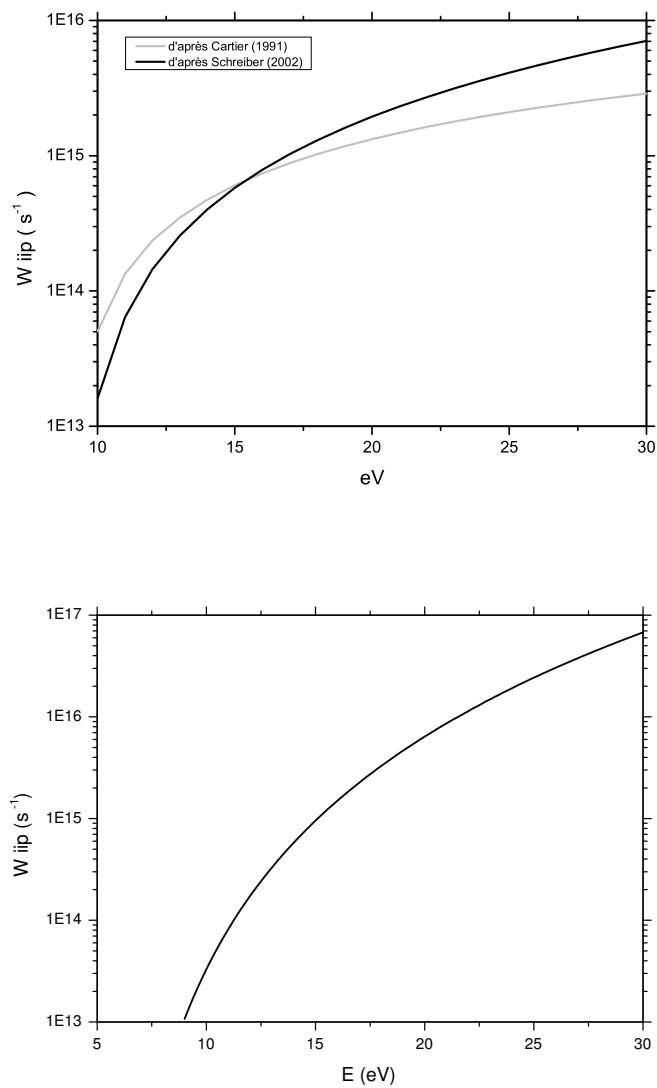


FIG. 1.10 – Taux d'ionisation par impact dans  $SiO_2$  (à gauche) et dans le diamant (à droite)



# Bibliographie

- [Arnold (1992)] D. Arnold and E. Cartier  
"Theory of laser-induced free electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids"  
Phys. Rev. B **46(23)**, 15103 (1992) [38](#)
- [Ashcroft (2002)] N.W.Ashcroft et N.D.Mermin  
"Physique des solides"  
EDP Sciences, p.190 (2002) [30](#)
- [Bardeen (1950)] J. Bardeen and W. Shockley  
"Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals"  
Phys. Rev. **80(1)**, 72 (1950) [32](#)
- [Banfi (2004)] F.Banfi, C. Giannetti, G. Ferrini, G. Galimberti, S. Pagliara, D. Fausti and F. Parmigiani  
"Experimental Evidence of Above-Threshold Photoemission in Solids"  
Phys. Rev. Lett.**94**, 037601 (2005) [29](#)
- [Born (1927)] M.Born and J.S. Oppenheimer (1927)  
Ann. Phys. **84(4)**, 457 (1927) [30](#)
- [Bulkanova (2004)] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, and I. V. Hertel and E. E. B. Campbell  
"Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials"  
Phys. Rev. B **69**, 054102 (2004) [37](#)
- [Bude (1992)] J.Bude, K.Hess  
"Thresholds of impact ionization in semiconductors"  
J.Appl.Phys.**72(8)**, 3554 (1992) [42](#)



- [Cartier (1991)] E. Cartier and F.R. McFeely  
"Hot-electron dynamics in SiO<sub>2</sub> studied by soft-x-ray-induced core-level photoemission"  
Phys. Rev. B **44**(19), 10689 (1991) [33](#), [34](#), [44](#)
- [Cohen-Tannoudji (1988)] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg  
"Processus d'interactions entre photons et atomes"  
InterEditions, Paris (1988) [38](#)
- [Cohen-Tannoudji (1994)] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë  
"Mécanique Quantique"  
Hermann, Paris (1994) [26](#)
- [Daguzan (1996)] Ph. Daguzan  
"Dynamique ultra-rapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite"  
Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1996) [38](#)
- [Duan (1998)] C. Duan, Z. Gu, J. Li, D. Wang and S.-F. Ren  
"Application of Green's-function technique to the calculation of multiphoton absorption coefficients of crystalline solids"  
Phys. Rev. B **57**(1), 57 (1998) [26](#), [29](#)
- [Fröhlich (1954)] H. Fröhlich  
"Electrons in lattice field"  
Adv. Phys. **3**, 325 (1954) [36](#)
- [Keldysh (1960)] L.V. Keldysh  
"Kinetic theory of impact ionization in semiconductors"  
Sov. Phys. JETP **37**(10), 509 (1960) [43](#)
- [Keldysh (1965)] L.V. Keldysh  
"Ionization in the field of a strong electromagnetic wave"  
Sov. Phys. JETP **20** 13071(1965); [26](#)
- [Landsberg (1991)] P.T. Landsberg  
"Recombination in semiconductors"  
Cambridge University Press (1991) [44](#)
- [Lawaetz (1969)] P. Lawaetz  
"Long wavelength phonon scattering in nonpolar semiconductor"  
Phys. Rev. **183**(3), 730 (1969) [35](#)

- [Lenzner (1998)] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz  
"Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics"  
Prhys. Rev. Let. **80(18)**, 4076 (1998) [29](#)
- [Li (1999)] M. Li, S. Menon, J.P. Nibarger, G.N. Gibson  
"Ultrafast Electron Dynamics in Femtosecond Optical Breakdown of Dielectrics"  
Phys. Rev. Let. **82(11)**, 2394 (1999) [29](#)
- [Mero (2005)] M. Mero, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau and K. Starke  
"Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films"  
Phys. Rev. B **71(11)**, 115109 (2005) [29](#)
- [Mao (2004)] S.S. Mao, F.Quéré, S.Guizard, X.Mao, R.E. Russo, G.Petite, P.Martin  
"DYnamics of femtoseconc laser interactions with dielectrics"  
Appl. Phys. A **79**, 1695 (2004) [37](#)
- [Rethfeld (2004)] B. Rethfeld  
"Unified Model for the Free-Electron Avalanche in Laser-Irradiated Dielectrics"  
Phys. Rev. Let. **92(18)**, 187401 (2004) [37](#)
- [Schreiber (2002)] E.Schreiber,H.J.Fitting  
"Monte-Carlo simulation of secondary electron emission from the insulator SiO<sub>2</sub>"  
J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. **124**, 25 (2002) [34](#), [44](#)
- [Vasil ev (1999)] A. N. Vasil ev, Y. Fang and V. V. Mikhailin  
"Impact production of secondary electronic excitations in insulators : Multiple-parabolic-branch band model"  
Phys. Rev. B **60(8)**, 5340 (1999) [44](#)
- [Watanabe (2004)] T. Watanabe, T. Teraji, T. Ito, Y. Kamakura and K. Taniguchi  
"Monte Carlo simulations of electron transport properties of diamond in high electric fields using full band structure"  
J.Appl.Phys. **95(9)** 4866 (2004) [35](#)
- [Ziman (1960)] J.M. Ziman  
"Electrons and phonons the theory of transport phenomena in solids"  
International series of monographs on physics Clarendon Press Oxford (1960) [36](#)
- [Zhang (1996)] W. Zhang, Y. Zhou, L. Zhong, X. Nie and D. Wang  
"Self-consistent calculation of the multiphoton absorption coefficients of crystalline

*BIBLIOGRAPHIE*

---

solids"

Opt. Com **126**, 61 (1996) [29](#)





# Chapitre 2

## Etude de la dynamique des électrons sous excitation lumineuse par spectroscopie de photoémission

### 2.1 Présentation

Ce chapitre présente les expériences de photoémission qui se sont déroulées à Bordeaux sur le laser du laboratoire CELIA de l'université Bordeaux 1. Le premier paragraphe est un rappel des notions élémentaires sur la technique de photoémission de solides, y seront exposés les aspects fondamentaux ainsi que les problèmes expérimentaux.

Le second paragraphe porte sur les expériences de photoémission IR. Lors de l'interaction entre une impulsion femtoseconde et un isolant les électrons de la bande de conduction peuvent absorber une part importante de l'énergie incidente. Nous avons donc cherché à comprendre les mécanismes d'absorption dans un domaine d'éclairement, de 0,1 à 10 TW/cm<sup>2</sup>, qui n'avait encore jamais fait l'objet d'études systématiques. Ce domaine où l'interaction n'est pas encore destructrice du matériau permet une étude des mécanismes du réseau non perturbé par le plasma se créant lors de l'interaction à plus haut flux. Le développement d'un modèle théorique a de plus permis de conforter notre interprétation des résultats expérimentaux.

La troisième partie est consacrée à l'étude de la dynamique de relaxation. Comme le montrent les expériences décrites au second paragraphe, l'interaction impulsion IR fs/isolants crée une population d'électrons chauds, d'énergie égale à quelques dizaines

d'eV, qui va se relaxer par différents mécanismes. Par un schéma d'expérience de type pompe sonde avec une résolution sub-picoseconde, nous avons donc exploré la dynamique de relaxation de cette population. Les expériences menées sur un large ensemble de matériaux et pour différentes énergies d'excitation ont fourni des résultats surprenants que nous essaierons d'interpréter.

## 2.2 La spectroscopie de photoémission de solides

Suite à l'interprétation du processus de photoémission par A.Einstein [Einstein 1905], cette technique a notamment permis l'étude des niveaux électroniques au sein des solides. Le modèle en trois étapes [Spicer (1998)] permet de mieux comprendre tous les intérêts de cette technique :

1. phase d'absorption : un photon est absorbé par un électron. Cette transition optique amène l'électron sur un niveau d'énergie supérieur.
2. phase de transport : l'électron évolue à travers le solide et atteint la surface. Durant cette phase l'électron va perdre son énergie via différents processus collisionnels.
3. phase d'émission : les électrons qui atteignent la surface et qui possèdent une énergie suffisante lorsqu'ils arrivent à l'interface solide/vide, peuvent se coupler à un état du continuum et être émis.

Ce modèle largement utilisé montre que l'étude des spectres de photoémission permet d'accéder aux spectres de photoexcitation (étape 1 sur la figure 2.1) et par la même de déterminer la structure de bande électronique des solides. Les phénomènes de relaxation vont modifier le spectre initial (étape 2 sur la figure 2.1) il est ainsi possible d'étudier ces mécanismes via la photoémission.

Les premières expériences de photoémission et la majorité des études ont été réalisées sur les métaux. Pour ces matériaux le travail de sortie, noté  $\phi$ , est défini comme l'énergie minimale que doit posséder un électron pour franchir la barrière de potentiel à la surface de l'échantillon. Cette énergie est définie par rapport à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) du solide. Dans le cas des métaux ce niveau est bien défini. Pour un matériau isolant idéal avec une bande interdite d'énergie  $E_g$  le niveau de Fermi est difficilement

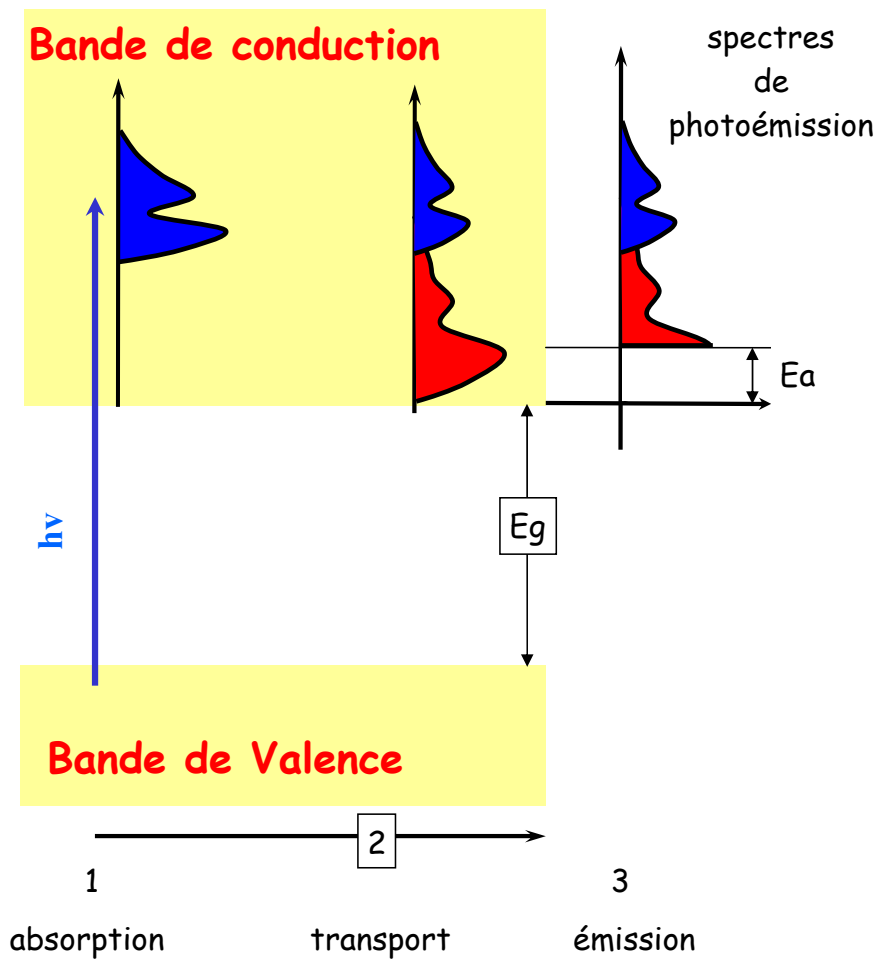


FIG. 2.1 – Modèle en 3 étapes de la photoémission : diagramme de bande et définition des différentes énergies utiles



déterminable théoriquement et même expérimentalement. Il est donc plus pertinent de définir une énergie seuil de photoémission ( $E_s$ ) à partir du niveau le plus haut de la bande de valence, qui est une grandeur calculable et mesurable telle que :

$$E_s = E_a + E_g \quad (2.1)$$

où  $E_a$  est l'affinité électronique définie par rapport au bas de la bande de conduction (c.f. fig.2.1) qui est généralement positive mais peut être négative notamment dans le cas de certains types de diamant. Pour une longueur d'onde donnée (soit un photon d'énergie  $E_{ph} = h\nu$ ) l'énergie cinétique maximale observable doit être :

$$E_{max} = E_{ph} - E_s \quad (2.2)$$

Un second aspect important dans la technique de photoémission est la profondeur d'échappement. En effet, si un électron est excité à une distance  $z$  de la surface supérieure à la longueur d'échappement, il ne pourra atteindre la surface. Cette longueur

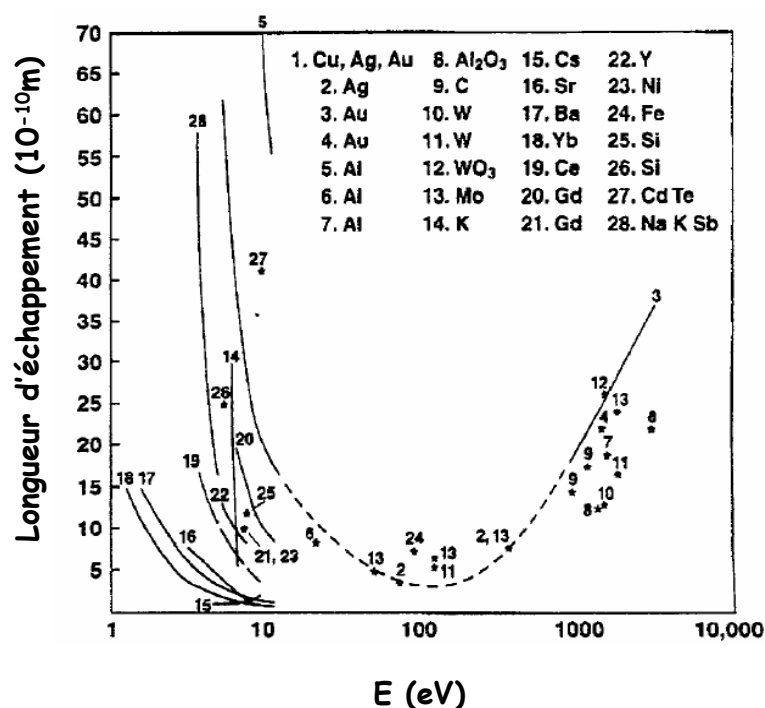


FIG. 2.2 – Variation de la longueur d'échappement des électrons en fonction de l'énergie est fortement dépendante de l'énergie de l'électron et il a été démontré qu'elle suivait une loi valable pour tous les matériaux de celle du type présentée sur la figure 2.2.

Cette dépendance s'explique par le mécanisme de perte d'énergie dans cette gamme d'énergie : l'ionisation par impact. Le volume sondé est donc fortement limité et le signal mesuré est en fait l'addition de spectre issu du volume du matériau et des états de surface. Suivant l'énergie du rayonnement incident et des électrons observés le rapport des signaux issus de ces deux éléments varie. Dans le cas de l'ultraviolet lointain correspondant à des énergies de photons de quelques dizaines à 100 eV les spectres sont extrêmement dépendant de l'état de surface de l'échantillon.

## **2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique**

### **2.3.1 Intérêt de cette étude**

L'interaction d'impulsions laser avec des isolants à large bande interdite à des éclairément très importants ( $> 100 \text{ TW/cm}^2$ ) a fait l'objet de nombreuses études motivées par la thématique du claquage optique et de l'ablation. Un modèle d'interaction relativement bien vérifié s'est dégagé de ces études prenant en compte les processus d'absorption et de dissipation d'énergie par les électrons. Le domaine des éclairéments sous le seuil d'ablation de 0,1 à quelques dizaines de  $\text{TW/cm}^2$  n'a à notre connaissance que très peu, voire pas, été étudié. A ces valeurs l'interaction est non destructive et devrait être bien décrite par le modèle servant pour l'interaction à plus haut flux. Le modèle, et surtout les mécanismes d'absorption pris en compte, ont cependant échoué à reproduire nos résultats expérimentaux. Pour reproduire de tels spectres il faut prendre en compte les transitions directes interbranches (notées TDI par la suite) multiphotoniques dans la bande de conduction qui s'avère être, comme nous allons le montrer, le mécanisme de chauffage principal.

### **2.3.2 Montage expérimental**

Le système de base est un laser femtoseconde kilohertz Ti :Sa. Les caractéristiques typiques de cette source sont résumées dans le tableau 2.1 (ce sont les caractéristiques de l'impulsion arrivant sur l'échantillon, voir l'annexe D pour plus de détails concernant

le laser). Le faisceau laser est focalisé par une lentille de 1 m de focale sur l'échantillon, l'angle d'incidence étant de  $45^\circ$ . La tache focale a un diamètre de  $300 \mu\text{m}$ . Sauf mention particulière la polarisation est toujours "s", le champ électrique est parallèle à la surface de l'échantillon.

TAB. 2.1 – Caractéristiques du laser kHz du CELIA

Durée d'impulsion (FWHM)	Energie	Puissance crete maximale	Eclairement $\phi = 300 \mu\text{m}$
30 à 50 fs	1 à $300 \mu\text{J}$	$1 \cdot 10^{10}\text{W}$	45 $\text{TW}/\text{cm}^2$

L'échantillon est placé dans une enceinte de photoémission maintenue sous ultra-vide, soit une pression d'environ  $10^{-9}$  mbar. Le spectromètre de photoémission utilisé est un CLAM 4 ("Combined Lens and Analyser Module") dont l'axe d'entrée est normal à la surface de l'échantillon. Une lentille électrostatique image la zone d'émission des électrons sur la fente d'entrée de l'analyseur. L'angle de collection est de  $(\pm 12^\circ)$ . Les électrons détectés sont donc ceux qui sortent perpendiculairement à la surface. La détection est donc très efficace pour les électrons de hautes énergies et beaucoup plus faible pour les électrons de basses énergies (se reporter à l'annexe C pour un développement plus complet). La distance échantillon/entrée du spectromètre est de 3,9 cm. La surface de la zone collectée est de quelques  $\text{mm}^2$  et peut être ajustée en variant les paramètres de la lentille électrostatique. Les électrons collectés sont ensuite injectés dans un condensateur hémisphérique de rayon  $r=15$  cm. Un potentiel V est appliqué entre les deux armatures créant un champ électrique centrifuge. Seuls les électrons ayant une énergie  $H \cdot V$ , où H est une grandeur caractéristique du spectromètre, pourront sortir du condensateur et être détectés, la résolution en énergie étant typiquement de 0,1 eV. Le système de détection proprement dit se compose de 9 channeltrons détectant les électrons incidents avec un décalage en énergie entre 2 détecteurs consécutifs de  $\Delta E=0,02135 \cdot H \cdot V$ . Ce type de spectromètre présente néanmoins l'inconvénient de travailler de manière continue et forcément non synchrone avec le laser ce qui a pour

conséquence d'augmenter le bruit de fond. Un système de détection synchrone a cependant pu être mis en place en récupérant le signal issu d'un channeltron.

### 2.3.3 Problèmes expérimentaux spécifiques liés à la spectroscopie de photoémission de solides

Avant d'en arriver à la description des résultats expérimentaux, il faut souligner les problèmes expérimentaux majeurs rencontrés lorsque l'on s'intéresse à la photoémission. Ces problèmes sont souvent source d'incertitude sur les résultats et il est impératif d'y remédier.

Le premier problème est celui de la charge d'espace, particulièrement important lorsque la source de rayonnement est une impulsion intense. Les électrons qui sont émis forment un "nuage" ayant une charge intrinsèque proportionnelle au nombre d'électrons émis. La répulsion Coulombienne à l'intérieur de ce paquet peut devenir suffisamment importante pour modifier la distribution de vitesse des électrons. De plus lorsque le montage expérimental comporte un potentiel d'extraction (tension appliquée sur l'échantillon) important de quelques centaines de volts voire kilovolts (c'est typiquement le cas lors de l'utilisation d'un spectromètre à temps de vol) des effets croisés entre le champ à l'intérieur du paquet et le champ externe peuvent mener à l'accélération des électrons jusqu'à des énergies de plus de 100 eV [Petite (1992)]. Dans le cas particulier des expériences pompe/sonde, deux paquets d'électrons sont émis : l'un correspondant à l'impulsion pompe, l'autre à l'impulsion sonde. Chaque paquet crée un champ électrique externe qui peut modifier la distribution en énergie de l'autre paquet. Dans tous les cas la solution pour s'affranchir de ces problèmes est de réduire au maximum le nombre d'électrons émis afin de minimiser la charge et d'éviter l'utilisation de potentiel d'extraction important (il ne dépasse pas 40 V dans le cas de notre spectromètre).

Nous avons développé une procédure expérimentale afin d'être sûr que la charge d'espace n'entachait pas nos résultats. la procédure mise en place est la suivante : afin de tester la reproductibilité des spectres, nous avons réalisé des spectres en irradiant l'échantillon avec le faisceau IR et celui issu de la génération d'harmonique d'ordres élevés, les impulsions étant décalées en temps . Le spectre obtenu avec l'impulsion XUV seule sert de référence. Lorsque l'impulsion IR arrive en premier (ce qui correspondra

à un délai négatif par la suite) sur l'échantillon les électrons créés ont une probabilité quasi nulle d'absorber un photon XUV. Donc la partie haute énergie du spectre doit correspondre aux électrons ayant absorbé un photon harmonique. La charge d'espace entraîne un élargissement des spectres vers les basses et les hautes énergies. Donc si un problème de charge existe les parties hautes énergies des spectres IR+XUV et XUV ne doivent pas concorder. La figure 2.3 montre des spectres réalisés dans de telles conditions (XUV et IR+XUV décalés en temps) où la superposition est parfaite lorsque le délai est positif : la charge d'espace n'agit pas. Lorsque le délai est négatif les électrons excités par l'impulsion XUV peuvent absorber un photon IR : c'est le principe des expériences de photoémission résolues en temps sur lesquelles nous reviendrons dans le prochain chapitre.

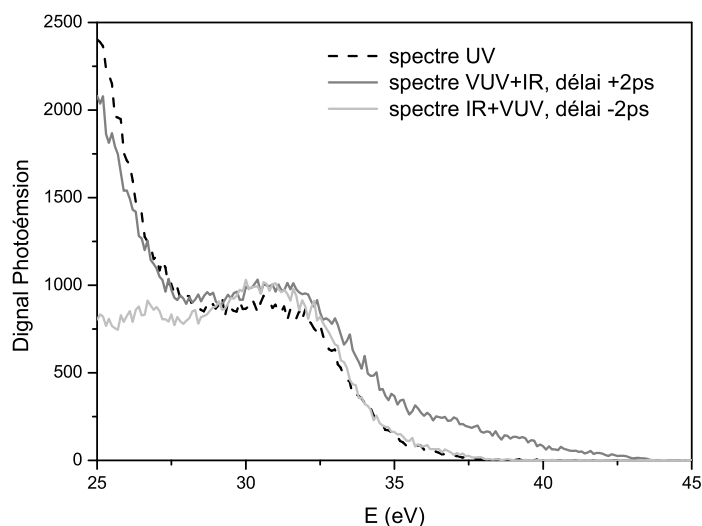


FIG. 2.3 – Spectres de photoémission sur  $\text{SiO}_2$  : spectres impulsion XUV seule, IR+XUV avec  $t_d = \pm 2$  ps. L'impulsion sonde est l'harmonique 25 (38,75 eV)

Le second problème est plus spécifique aux isolants. Il est lié à la charge de surface qui se forme au point d'irradiation sur l'échantillon. En effet comme le matériau est un isolant électrique les électrons qui sont émis ne sont pas remplacés laissant les atomes du matériau ionisés. Ces charges positives créent un champ électrique qui va augmenter la valeur de  $E_a$  et ainsi perturber l'énergie des électrons émis et donc modifier le spectre

### 2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

de photoémission. Le champ est d'autant plus fort que la longueur de pénétration du rayonnement est faible cet effet est donc très fort dans le domaine XUV. Pratiquement on observe des spectres qui sont modifiés de façon aléatoire à chaque mesure la charge créée variant tir à tir, on observe de plus un "ralentissement" des électrons (i.e. un décalage vers les basses énergies) des spectres. Expérimentalement pour compenser cet effet il faut remplacer les électrons émis. Deux techniques sont mises en oeuvre :

- chauffage de l'échantillon : des électrons qui sont piégés dans le haut de la bande interdite sont excités, la conduction des trous rentre aussi en jeu et dans le cas de certains matériaux c'est la conductivité ionique qui intervient. Cette solution est la plus simple à mettre en oeuvre et ne comporte pas d'inconvénients mais elle peut s'avérer insuffisante (densité de pièges trop faible où conductivité ionique inexistante :  $\text{SiO}_2$  par exemple).
- pour certains matériaux où la conductivité est vraiment mauvaise, il est donc nécessaire de soumettre l'échantillon à un flux d'électrons de basse énergie provenant d'un canon à électrons. Il faut alors régler le courant du canon de façon à compenser la charge de surface sans pour autant perturber la mesure, c'est à dire ne pas surcompenser et créer une charge négative en surface. Deux paramètres sont alors à déterminer l'énergie des électrons et le courant. La procédure expérimentale est décrite dans l'annexe C.

Cette compensation de la charge de surface est cependant toujours imparfaite : en effet la distribution non uniforme de la charge en surface fait que la compensation sera bonne en moyenne sur la zone considérée mais mauvaise localement. Cependant cet effet n'entraîne qu'une baisse de la résolution des spectres. Il ne faut pas espérer une résolution meilleure qu'environ 0,5 eV. C'est une valeur acceptable dans le cadre de nos études qui portent plus particulièrement sur des électrons de hautes énergies (quelques dizaines d'eV).

Dans le cas particulier d'impulsions IR les matériaux étudiés sont transparents. De plus les intensités utilisées ne permettent pas de générer des densités suffisantes (estimer à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  au maximum) pour modifier la propagation de l'impulsion. La profondeur de pénétration est donc importante, l'impulsion laser peut en fait traverser l'échantillon et ainsi créer un "canal de conduction", ce qui limite, voir supprime, le problème de la charge de surface.

Le dernier problème est celui de la contamination de l'échantillon par des éléments

---

étrangers (vapeurs d'huile provenant des pompes, gaz résiduels dans l'enceinte de photoémission). Pour s'assurer de la pureté des surfaces dans un premier temps l'échantillon est porté à haute température (entre 400 et 500 à °C environ) durant plusieurs heures dans l'enceinte de photoémission. La pureté de la surface est testée en réalisant des spectres UPS avec l'harmonique 25 du laser émettant à 38,7 eV permettant la comparaison avec des spectres obtenus avec une lampe à Helium issus de la littératures. La procédure de chauffage est poursuivie jusqu'à l'obtention de spectres similaires aux spectres de références. La température est ensuite diminuée progressivement jusqu'à environ 300°C, valeur qui varie et fixée de façon à compenser la charge de surface. Dans certains cas nous avons de plus nettoyé la surface en l'irradiant avec des impulsions IR de très faible énergie.

Il apparaît donc que les problèmes liés à la photoémission d'isolants peuvent être résolus expérimentalement mais ils rendent les mesures extrêmement délicates. De plus les différents types de solutions appliquées (canon à électrons, chauffage) changent le potentiel de la surface décallant les spectres expérimentaux de quelques eV, i.e. le zéro en énergie cinétique change pour les différents matériaux.

### **2.3.4 Résultats expérimentaux**

Les spectres de photoémission sont présentés sur les figures ci-dessous dans le cas de SiO<sub>2</sub> (fig. 2.4), de CsI (fig 2.5) et du diamant naturel IIa (fig.2.6). Les paramètres laser sont similaires pour tous les spectres : impulsion de 40 fs de largeur à mi-hauteur. En faisant varier l'énergie de l'impulsion typiquement l'éclairement varie entre 0,3 et 30 TW/cm<sup>2</sup>.

Dans les différents matériaux étudiés les résultats sont similaires. Dans tous les cas on observe un pic à basse énergie dont la position varie très peu avec l'éclairement. L'angle de collection du spectromètre étant peu important l'efficacité est faible pour les électrons de basses énergies. On se reportera à l'annexe C pour une étude plus détaillée de ces électrons. Le reste du spectre est constitué d'un plateau dont l'extension en énergie augmente avec l'éclairement. Dans les cas les plus simples, SiO<sub>2</sub> et CsI, le plateau ne présente pas de structures particulières et s'étend jusqu'à 40 eV pour SiO<sub>2</sub> et 25 eV pour CsI. Dans le cas du diamant pour les éclaircements les plus faibles (jusqu'à 3 TW/cm<sup>2</sup>) le comportement est similaire aux autres échantillons. Au delà, pour les

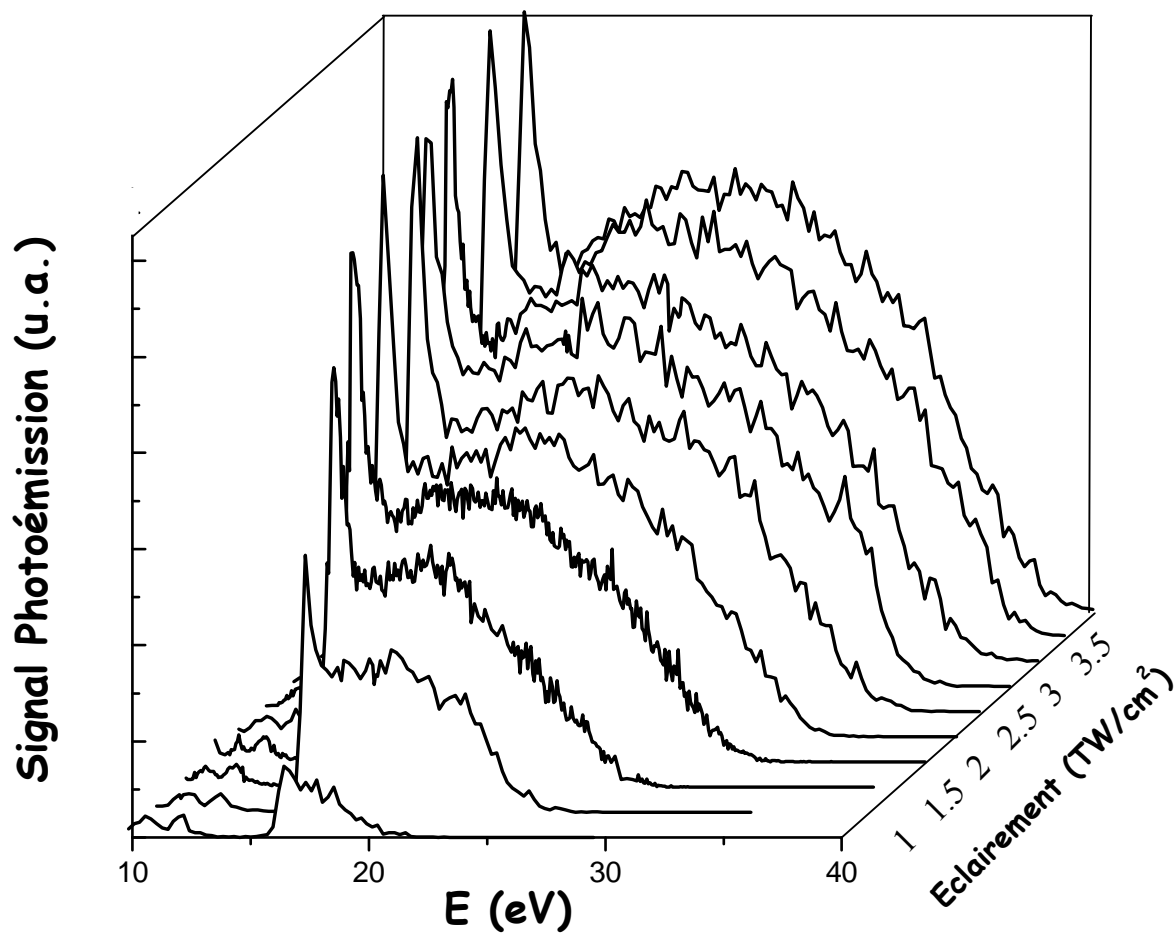


FIG. 2.4 – spectres de photoémission de  $\text{SiO}_2$  pour différentes valeurs d'éclairement



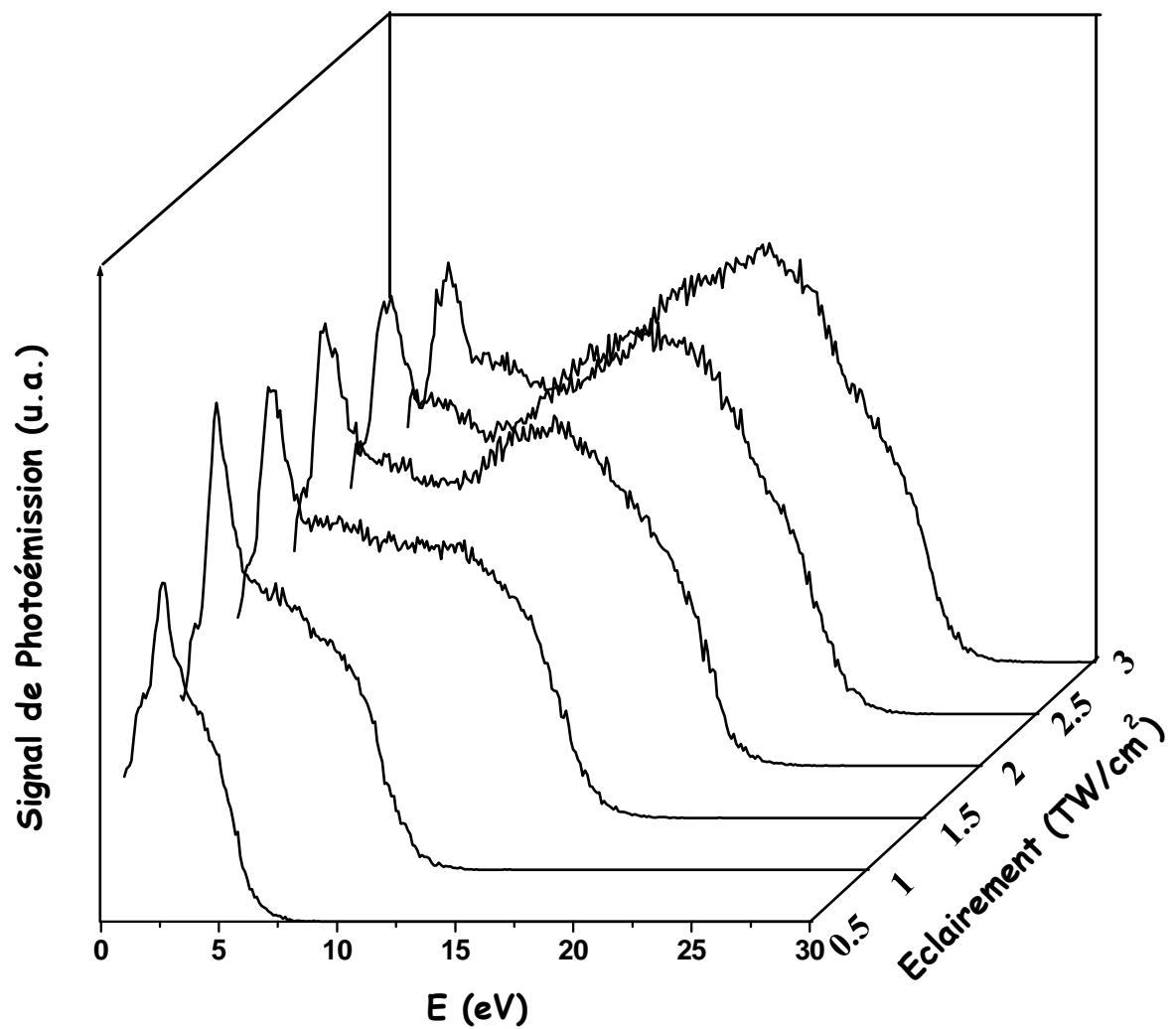


FIG. 2.5 – spectres de photoémission de CsI pour différentes valeurs d'éclairement

2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

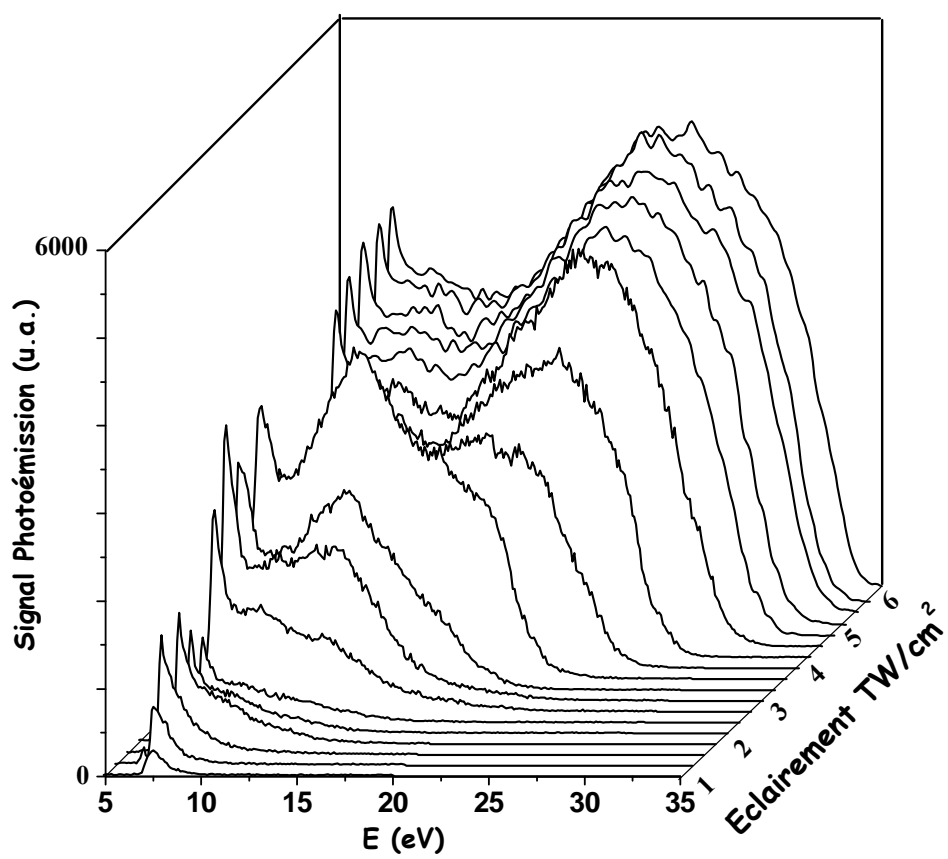


FIG. 2.6 – spectres de photoémission du diamant pour différentes valeurs d'éclairement

éclairagements compris entre 3 et 6  $\text{TW}/\text{cm}^2$ , un "trou" dans la distribution apparaît suivi par un maximum dont la position varie avec l'intensité. Cette forme spéciale du spectre est selon nous imputable à des effets de densité d'état dans le bande de conduction. Néanmoins l'extension du plateau est aussi importante que dans le cas des autres matériaux allant jusqu'à 30 eV. Dans tous les cas les spectres se terminent par une coupure exponentielle. La figure 2.7 présente des spectres avec une dynamique de mesure étendue. Le gain des channeltrons est augmenté pour mesurer la partie haute énergie du spectre (partie en points dans les spectres).

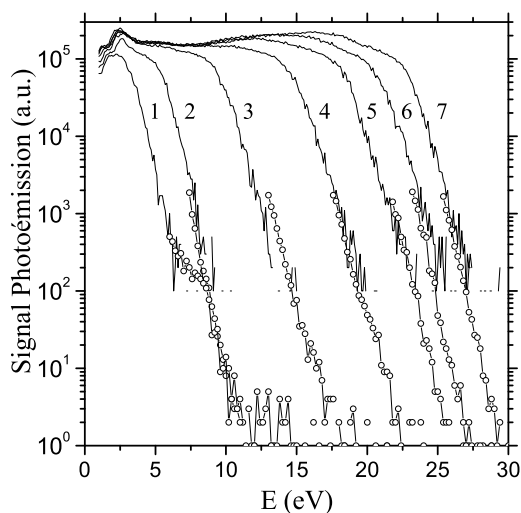


FIG. 2.7 – Spectres de photoémission sur CsI. Éclairement : 0,5  $\text{TW}/\text{cm}^2$  courbe (1) ; 0,7 (2) ; 1 (3) ; 1,5 (4) ; 2 (5), 2,5 (6) ; 3 (7)

Si maintenant on s'intéresse à la répartition des électrons en énergie on s'aperçoit que les électrons fortement excités représentent la population majoritaire. C'est particulièrement observable sur la figure 2.8. La courbe 1 représente le nombre total d'électrons émis en fonction de l'éclairement. La courbe 2 représente le nombre d'électrons ayant une énergie comprise entre 0 et 3 eV. Il est évident qu'au delà de 1  $\text{TW}/\text{cm}^2$ , cette population devient constante alors que la population totale (détectée avec un angle de collection de très réduit) croît de façon quasi linéaire. Il convient d'en déduire que l'accroissement de l'éclairement conduit à une augmentation de la population d'électrons d'énergies élevées.

### 2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

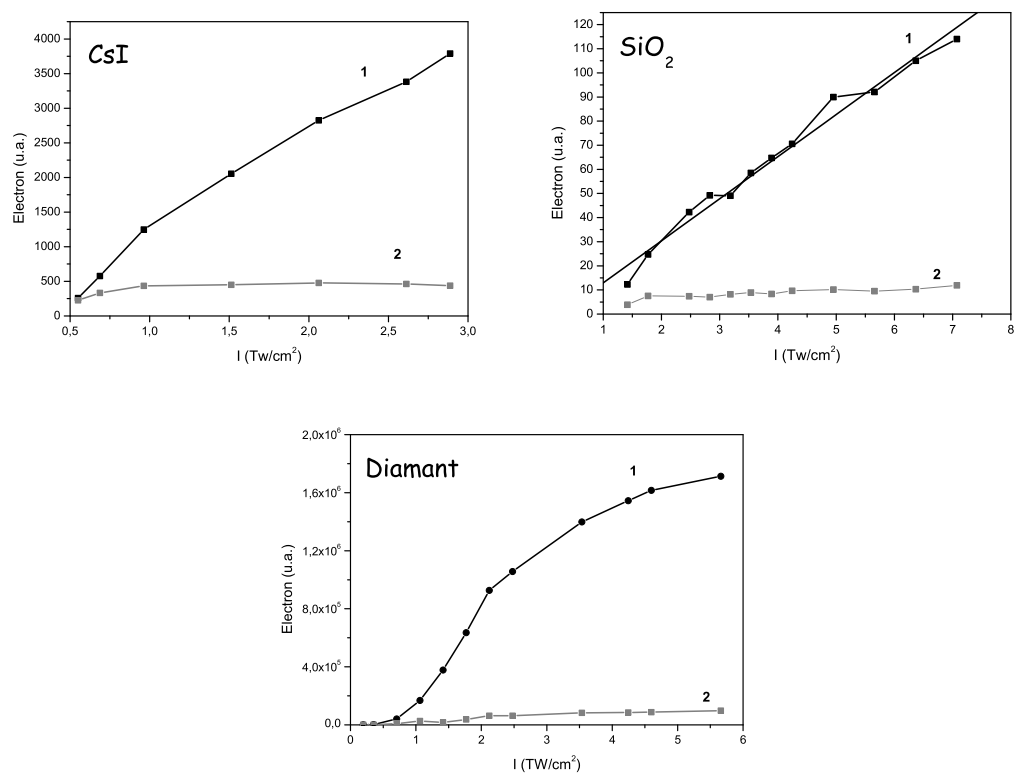


FIG. 2.8 – Evolution du nombre d'électrons émis en fonction de l'éclairement dans le cas de CsI.

Courbe 1 : intégration sur tout le spectre.

Courbe 2 : intégration entre 0 et 3 eV

### 2.3.5 Interprétation des spectres par le mécanisme d'absorption électron/photon/phonon

En effet si l'on considère un électron dans un état du bas de la bande de conduction : atteindre une énergie de 25 eV correspond à l'absorption de 17 photons laser de 1,55 eV. Cela représente, pour une impulsion de 40 fs, un taux de collision moyen de  $0,45 \text{ fs}^{-1}$  ce qui est largement supérieur aux taux calculés au chapitre 1 pour les processus d'absorption électron/photon/phonon. L'absorption assistée par phonon semble donc être trop faible pour pouvoir expliquer les spectres mesurés. Cependant afin de s'en assurer et de mieux comprendre ces résultats nous avons développé un code de simulation Monte-Carlo. Ce type d'algorithme permet de modéliser le transport d'électron dans les isolants et c'est avéré un outil puissant et éprouvé fournissant des résultats en bon accord avec l'expérience de transport sous champ statique et laser intense [Jia (2000), Arnold (1992)]. Le code utilisé est directement inspiré de la référence [Fischetti (1985)]. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$  la simulation inclut les processus suivant :

- interaction avec les phonons acoustiques
- interaction avec les phonons optiques (2 types : 153 et 63 meV)
- ionisation par impact
- collision électron-photon-phonon (acoustique et optique)

On se reportera au chapitre 1 pour le calcul des taux de ces différents processus et à l'annexe 1 pour une introduction sur les simulations de Monte-Carlo. L'impulsion laser est modélisée par une enveloppe temporelle gaussienne ( $I(\text{W}/\text{cm}^2) = I_M * \exp(-\ln 2 * (t/\tau_{FWHM})^2)$ ) ( $I_M$  valeur pic, et  $\tau_{FWHM}$  largeur à mi-hauteur de l'impulsion). En se plaçant au centre de la tache focale, on peut donc négliger toute dépendance spatiale de l'éclairement ce qui se justifie par le libre parcours moyen très faible des électrons (quelques dizaines de nm au maximum) comparée au diamètre de  $300 \mu\text{m}$  de la tache focale. La distance à la surface, i.e. la "profondeur", est choisie aléatoirement entre 0 et 15 nm. Les électrons sont injectés dans la bande de conduction avec une distribution en énergie uniforme dont on fixe la borne supérieure (égale à 1,55 eV dans le cas des courbes présentées ci-dessous).

La figure 2.9 montre clairement que pour une impulsion de quelques dizaines de femtosecondes (40 fs) le taux de collision électron-photon-phonon est trop faible pour pouvoir expliquer la présence dans les spectres expérimentaux d'électrons ayant des

### 2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

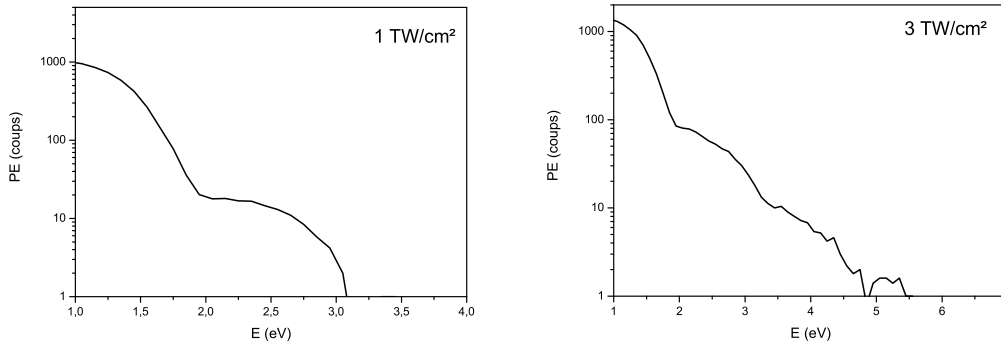


FIG. 2.9 – Spectres Monte-Carlo de photoémission dans SiO<sub>2</sub> à deux intensités (1 et 3 TW/cm<sup>2</sup>) pour des impulsions de 40 fs (=FWHM)

énergies de plus de 30 eV. Il faut donc trouver un autre mécanisme de "chauffage". On peut prendre en compte les processus electron-photon-phonon à deux photons [Jia (2000)] mais les taux de collisions calculés se révèlent du même ordre de grandeur que les processus à un photon.

#### 2.3.6 Absorption multiphotonique directe interbranche

Les processus assistés par phonon ne peuvent donc rendre compte de l'absorption de 5 à 20 photons pendant la durée d'impulsion de 40 fs. Ces électrons de hautes énergies étant de plus observés dans tous les matériaux testés, il convient d'en déduire qu'il manque à notre "modèle standard d'interaction" un processus permettant l'absorption de l'énergie laser.

Ce processus, qui paraît être le mécanisme d'absorption principal, semble être lié à l'organisation en réseau dense d'atomes créant une structure de bande pour les états électroniques. En effet, les expériences de photoémission sur cible gazeuse montrent que pour une même valeur d'éclairement l'énergie maximale des électrons observés est bien moindre. Pour produire des électrons d'énergies comparables, il faut atteindre un éclairement de un à deux ordres de grandeurs supérieurs (soit 10 à 100 TW/cm<sup>2</sup>) à ceux utilisés. Le processus de chauffage qui intervient semble donc être lié à la structure spatiale et électronique spécifique des solides ou des assemblages denses type agrégats. La structure électronique dans la bande de conduction est généralement approximée par une seule bande parabolique telle que la relation de dispersion de l'énergie s'écrit

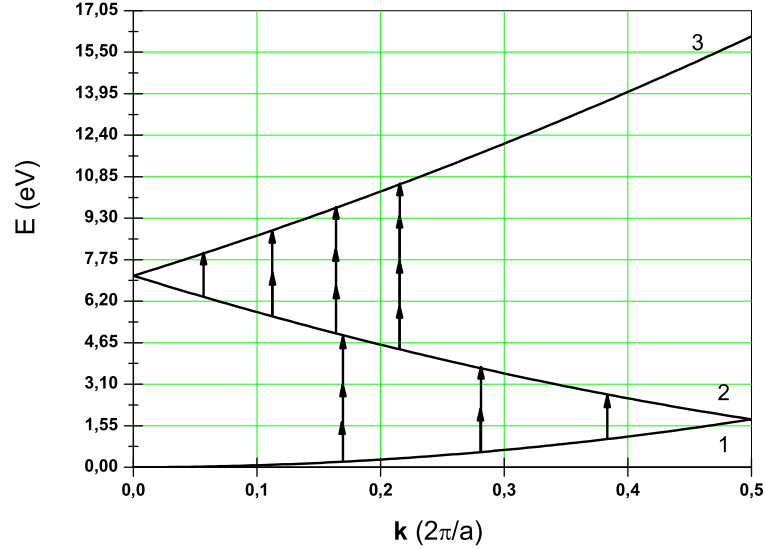


FIG. 2.10 – Diagramme de bande dans un schéma de zone étendue dans CsI. les transitions directes sont représentées par des flèches

alors  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e$  pour tout  $k$  ( $= |\vec{k}|$ ). Cette description ne prend cependant pas en compte la structure multibranche de la bande de conduction et est valable pour les électrons de basse énergie. Cependant utiliser la structure électronique réelle s'avère extrêmement ardu au niveau des calculs. Nous avons donc utilisé un modèle simplifié où les différentes branches sont toutes paraboliques et isotropes et qui se présente sous la forme :

$$E^g(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{g}_m)^2}{2m_e} \quad (2.3)$$

$$\vec{k} \in \Omega_{Brillouin}, \quad |\vec{g}_m| = m \frac{2\pi}{a} \quad (2.4)$$

où  $\vec{g}$  est un vecteur du réseau réciproque,  $m$  un entier et  $a$  le paramètre de maille. Cette configuration revient à se placer dans un schéma de zone étendue [Ashcroft (2002)] représenté sur la figure 2.10 pour un cas à une dimension. La structure électronique est alors un ensemble de bandes paraboliques indexées par le vecteur  $\vec{g}_m$ . Ce modèle néglige l'effet du potentiel cristallin au niveau des plans de Bragg. On justifie cette simplification en admettant que la majeure partie des transitions multiphoniques s'ef-

### 2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

fectuent hors de cette zone.

Les électrons peuvent donc absorber des photons et passer d'une bande à l'autre. Comme le vecteur d'onde  $\vec{k}$  (cf. fig. 2.10) est le même avant et après l'absorption l'intervention d'un phonon n'est pas nécessaire. L'étape initiale d'ionisation (excitation à partir à états de défauts ou de la bande de valence) conditionne aussi l'efficacité du processus. En effet la figure 2.10 montre que si on injecte les électrons sur la bande 1 avec une énergie d'environ 1 eV, il peut alors passer sur la bande 2 via les TDI à 1,2 et 3 photons. Si l'électron est excité avec une énergie proche de 0 il devra absorber un

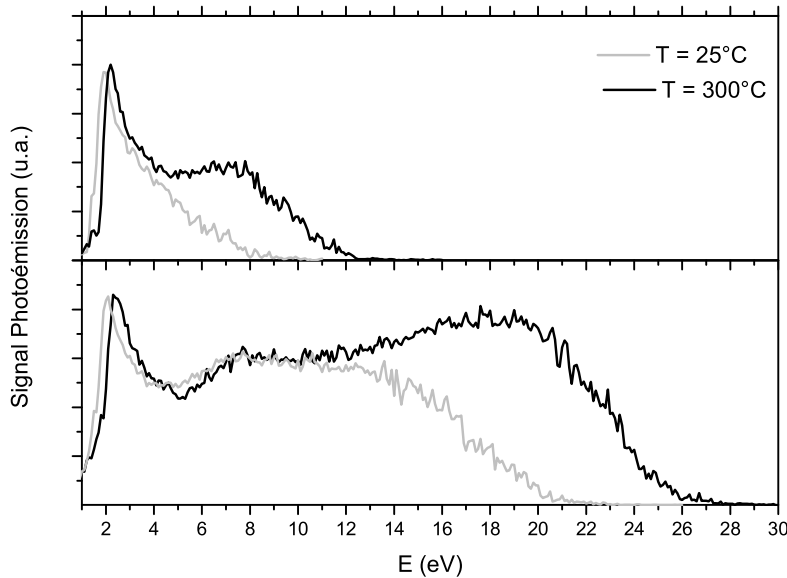


FIG. 2.11 – Spectres de  $\text{CeF}_3$  réalisés à 2 températures et 2 valeurs d'éclairements différentes

photon via une collision avec un phonon avant de pouvoir passer sur la bande 2 via une TDI. Nous avons pu vérifier l'influence de la distribution initiale en mesurant des spectres issus d'échantillons dont la température différait. La haute température induit une population d'électrons initialement piégés dans le haut de la bande de conduction, et ayant une énergie initiale de quelques dizaines d'eV. L'énergie de coupure des spectres est visiblement supérieure dans le cas des échantillons chauffés, montrant l'influence de



la distribution initiale.

En collaboration avec des théoriciens du CELIA et de l'université de Moscou, une première approche permettant de quantifier ce type de transition a été développée [Belsky (2003)]. Les calculs partent de l'approche utilisée par Keldysh [Keldysh (1965)] pour l'ionisation multiphotonique d'un atome isolé, exposée dans le chapitre 1. Il y a cependant deux différences majeures : les niveaux atomiques sont remplacés par les branches de la bande de conduction et l'état initial de l'électron considéré est une fonction continue de l'énergie. Cette approche permet de calculer le taux de collision pour les différents processus à N photons en fonction de l'intensité. Pour les transitions 1→2, cette fonction s'exprime comme suit :

$$W_{1\rightarrow 2}(E, I) = V_0^2 I \sqrt{\frac{ma^2}{8\hbar^4 E}} \sum_{n=1}^{n_m} \Theta(E - E_n) \left( 2(J'_n(B_x))^2 + 2(J'_n(B_y))^2 + 2(J'_n(B_z))^2 \right) \quad (2.5)$$

$$J'_n(B_\alpha) = \frac{n}{B_\alpha} \cdot J_n(B_\alpha) - J_{n+1}(B_\alpha), B_\alpha = \frac{2\pi e F_\alpha}{m a \omega^2} \quad (2.6)$$

où les  $J_n(x)$  sont les fonctions de Bessel d'ordre n,  $F$  (V/m) est le champ électrique,  $I$  (W/m<sup>2</sup>) l'éclairement,  $\Theta(x)$  la fonction de Heavyside et  $V_0$  l'élément de matrice de transition en champ faible qui est déterminé expérimentalement et pris constant ( $=10^{-54}$  J m<sup>2</sup> s dans le cas de CsI). La probabilité de transition pour les différents types de transition en fonction de l'intensité laser incidente est tracée sur la figure 2.12. Pour les intensités correspondant à nos conditions expérimentales (0,5 à 10 TW/cm<sup>2</sup>) d'une part, les processus multiphotoniques deviennent aussi probables que le processus à 1 photon et, d'autre part, les valeurs des taux sont 1 à 2 ordres de grandeurs supérieures à ceux calculés pour les processus d'absorption assistés par phonons (cf. taux calculés au chapitre 1).

### 2.3.7 Modélisation par simulation Monte-Carlo incluant les transitions directes multiphotoniques

Partant des taux de transitions donnés par l'approche de type Keldysh, notre but en implémentant un code Monte-Carlo est d'essayer de comprendre l'effet des interactions électron/phonon et de l'ionisation par impact couplées aux transitions directes

2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

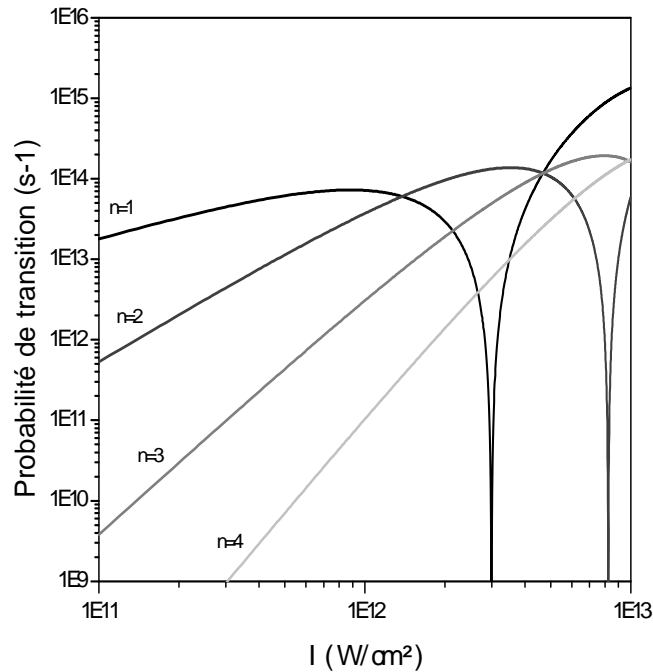


FIG. 2.12 – Probabilité des processus multiphotoniques en fonction de l'intensité laser dans le cas de CsI et pour un champ électrique parallèle au plan [100]

interbranches. Ces processus peuvent avoir deux conséquences principales :

- pendant la durée de l'interaction les phonons induisent une relaxation du moment  $\vec{k}$ . La figure 2.13 représente l'évolution d'un électron de 5 eV d'énergie initiale pendant 100 fs. Les seuls processus intervenant ici sont les collisions électron/phonon l'énergie de l'électron étant inférieure à l'énergie d'ionisation par impact. Or, comme nous l'avons vu, les transitions interbranches sont dépendantes de  $\vec{k}$ , la relaxation induite par les phonons peut donc diminuer l'efficacité des TDI.
- l'ionisation par impact est un mécanisme extrêmement efficace de relaxation en énergie, la perte d'énergie pour un électron étant au minimum égale à celle de la largeur de la bande interdite. Si le taux de collision est suffisamment élevé ce processus peut contrebalancer le gain en énergie résultant des TDI.

Lors du chapitre 1 nous avons calculé les taux de collisions dans SiO<sub>2</sub> où le couplage électron/phonon se révèle être particulièrement important. Nous avons donc choisi ce

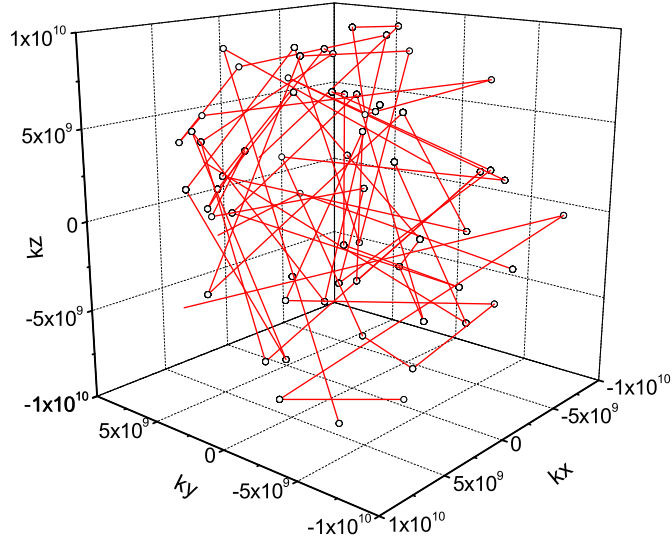


FIG. 2.13 – Evolution d'un électron dans l'espace réciproque pour SiO<sub>2</sub>

matériau pour nos simulations puisqu'il représente le cas à priori le plus extrême. Les conditions initiales de la simulation sont similaires à celles décrites au paragraphe 2.3.5.

La principale difficulté pour inclure l'absorption directe dans le code est de rendre compte de l'élargissement des bandes induit lors de l'interaction avec le champ laser. Dans le code Monte-Carlo la structure électronique est "statique". Dans cette configuration une transition directe à  $N$  photons n'est possible que pour une seule valeur de  $\vec{k}$ . En résolvant  $E_2(\vec{k}) - E_1(\vec{k}) = N\hbar\omega$  on trouve pour SiO<sub>2</sub>  $k = 4,2973 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$  pour la transition à 1 photon,  $k = 2,5817 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$  pour une transition à 2 photons et  $k = 9,6281 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ . Afin de rendre compte de l'élargissement des bandes on autorise les TDI sur un domaine particulier de l'espace des  $\vec{k}$ . La largeur du domaine où la transition est permise est fixée de façon à simuler un élargissement des bandes  $\Delta E$  du même ordre de grandeur que l'énergie pondéromotrice  $U_p$ . Pour un laser émettant à 800 nm et un éclairement égal à 10 TW/cm<sup>2</sup>  $U_p = 0,5 \text{ eV}$  ce qui correspond à un  $\Delta k = 1,5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ . Le taux de transition de la branche 1 à 2 (les branches sont de même représentées sur la figure) est présenté sur la figure 2.14 en fonction de  $k$  et donc de l'énergie pour

2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

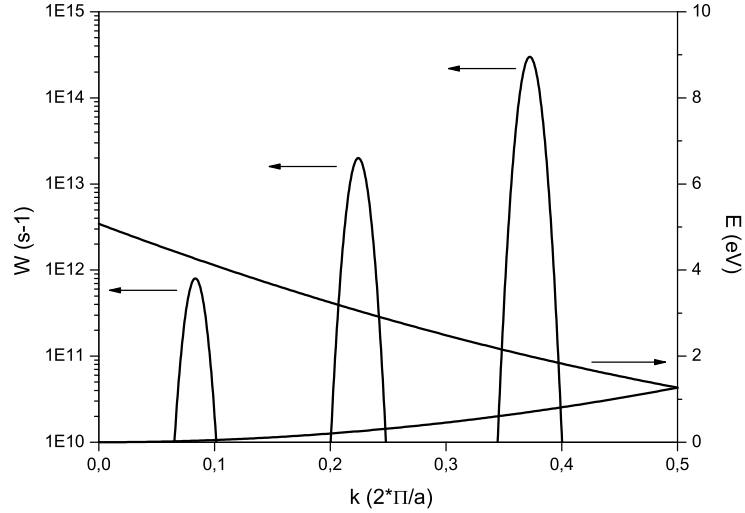


FIG. 2.14 – Taux de transition directe multiphotonique dans SiO<sub>2</sub>

un éclairage de  $1 \text{ TW/cm}^2$ , dans ce cas  $\Delta k = 10^8 \text{ m}^{-1}$ . La variation en intensité est similaire à celle présentée sur la figure 2.12. Il s'avère ensuite difficile de prendre en compte l'élargissement pour les transitions entre les branches supérieures. Le code ne prend donc en compte que les deux branches représentées sur la figure 2.14. Cette structure à 2 bandes ne permet pas de créer des électrons de plus de 5 eV d'énergie par TDI. Les spectres avec et sans TDI pour deux intensités 1 et  $3 \text{ TW/cm}^2$  sont présentés sur la figure 2.15. Pour les deux intensités l'énergie maximale des électrons est supérieure lorsque les TDI sont prises en compte. De plus la population d'électrons chauds est plus importante. L'utilisation de seulement de seulement deux bandes limite les effets des TDI et implique que la proportion d'électrons chauds est moins importante que dans les résultats expérimentaux. Néanmoins ce modèle simplifié permet de montrer que les TDI restent efficaces et cela même en présence de processus de relaxation concurrents.

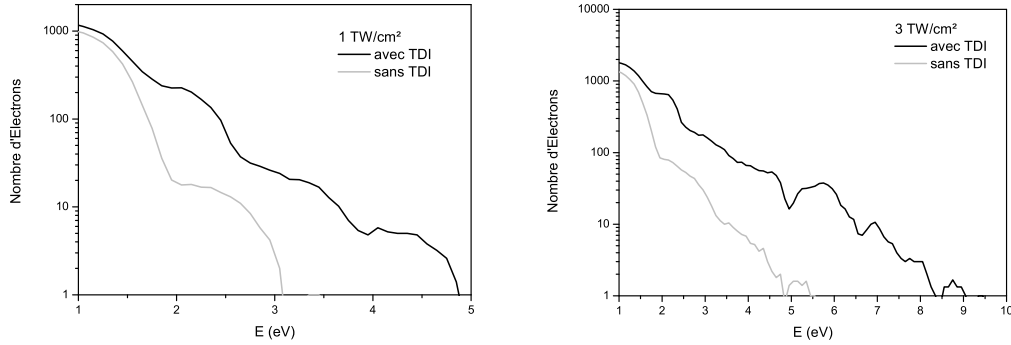


FIG. 2.15 – Spectre de photoémission dans SiO<sub>2</sub> avec (courbe noire) et sans (courbe grise) transition directe multiphotonique. Deux valeurs d'éclairements : 1 et 3 TW/cm<sup>2</sup>

### 2.3.8 Modélisation par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

Une approche plus détaillée prenant en compte l'aspect dynamique de l'interaction (déformation des bandes sous l'effet du champ électrique du laser) a de plus été réalisée [Belsky (2004)]. On cherche à modéliser l'interaction d'un électron, représenté par une fonction d'onde du type de Bloch notée  $\psi(\vec{r}, t)$ , avec un champ laser. L'équation s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left( H(\vec{r}) + \frac{e}{mc} \vec{A}(t) \cdot \vec{p} \right) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.7)$$

où  $\vec{p}$  est la quasi impulsion de l'électron et H est l'hamiltonien sans champ laser tel que :

$$H(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (2.8)$$

et  $\vec{A}$  le potentiel vecteur du champ laser :

$$\vec{A}(t) = A_0 \cos^2\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \cos(\omega t) \vec{e}_x \quad (2.9)$$

$\tau$  étant la durée de l'impulsion laser,  $\omega$  la pulsation du laser et  $\vec{e}_x$  le vecteur unitaire suivant la direction de l'axe x. Dans toute la suite de ce chapitre les calculs présentés sont effectués pour une impulsion de 40 fs de largeur à mi-hauteur et de longueur d'onde égale à 800 nm.

### 2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

L'originalité de la méthode consiste à prendre une expression du potentiel  $U$  qui soit une fonction périodique. La résolution de l'équation 2.7 permet d'accéder à la probabilité d'occupation des états électroniques sur les différentes branches définies par la structure 2.3. La figure 2.16 représente la probabilité de transition directe de la bande 1 à 2 pour le CsI et dans le cas d'un potentiel unidimensionnel (i.e.  $U(\vec{r})=U(x)$ ) pour 3 valeurs d'intensité : 1, 3 et 5  $\text{TW}/\text{cm}^2$ . Cette figure permet de mieux visualiser différents effets importants :

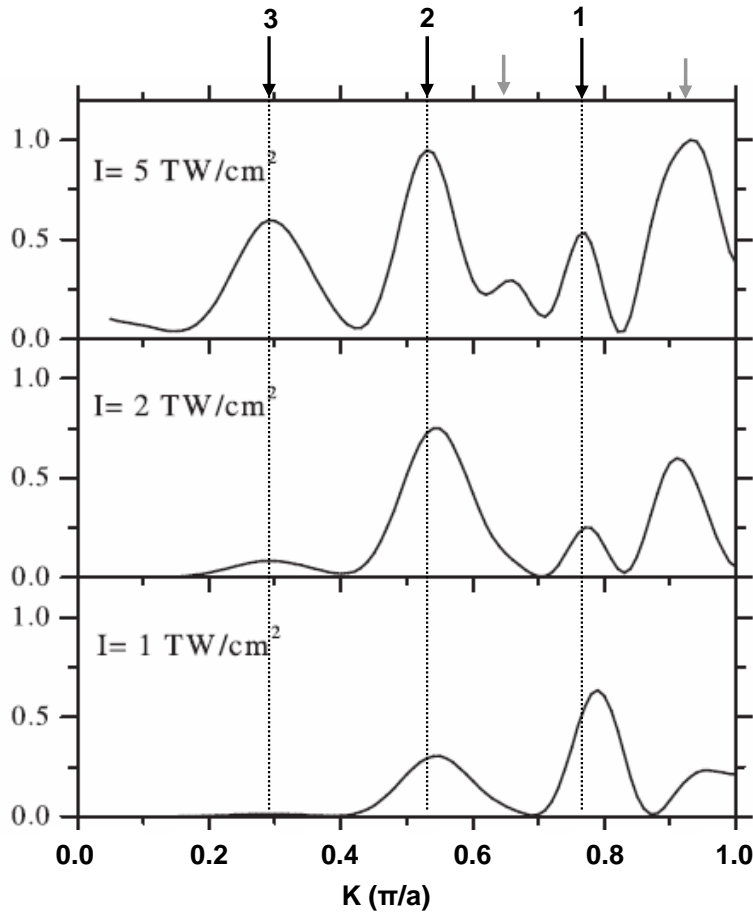


FIG. 2.16 – Probabilité de transition de la bande 1 vers la bande 2 dans CsI

- les trois pics principaux correspondent aux TDI à 1, 2 et 3 photons (mises en valeur par une flèche sur la figure 2.16). Dès que l'intensité atteint 2  $\text{TW}/\text{cm}^2$  les transitions multiphotoniques (à 2 photons) sont plus probables que les transitions à 1 photon.

- les pics correspondant aux transitions s'étendent sur un domaine de valeur de  $k$  beaucoup plus large que l'unique valeur définie par  $E(k_2)-E(k_1)=N\hbar\nu$ . Ceci s'explique par la modification des bandes d'énergie induite par le champ durant l'interaction. Ce décalage est fonction de l'amplitude du champ appliqué, celle-ci variant avec le temps (l'enveloppe temporelle des impulsions lasers est gaussienne), la valeur de  $k_1$  varie de même. Il faut noter que cet effet est intrinsèquement pris en compte dans l'équation de Schrödinger.
- les transitions pour les branches supérieures (2 vers 3, 3 vers 4 etc...) suivent le même comportement. Ce qui rend possible des excitations directes quasi résonnantes entre bandes non consécutives (1 vers 3 par exemple). Ces transitions quasi résonnantes amplifient d'autant plus le chauffage des électrons.
- des pics additionnels apparaissent (signalés par une flèche grise sur la figure 2.16) correspondant à des transitions induites par le déplacement par effet Stark dynamique des niveaux. Cet effet Stark agit aussi sur les autres transitions ce qui est montré par le déplacement des maxima des transitions à  $N$  photons avec l'intensité.

Ce modèle simplifié à une dimension montre bien que le chauffage des électrons de la bande de conduction par transition multiphotonique est très efficace.

Cependant le modèle à 1 dimension sous-estime les probabilités de transition. En effet pour un état donné initial  $k_1$  correspond un seul état final  $k_2$ . En 3 dimensions à un état initial  $\vec{k}_1$  correspond une surface d'états finaux possibles dans l'espace des  $\vec{k}$ . Les probabilités de transitions sont alors non nulles pour presque toutes les valeurs de  $\vec{k}$  comme le montre la figure 2.17. Il existe cependant une énergie seuil (0,6 eV à 1 TW/cm<sup>2</sup> et 0,2 à 3 TW/cm<sup>2</sup>) pour les éclaircissements les plus faibles à partir de laquelle ces transitions sont possibles. Ce seuil disparaît pour des d'éclaircissement suffisants (ici 10 TW/cm<sup>2</sup>).

Finalement la figure 2.18 représente les spectres "d'excitation" (soit la densité de probabilité pour 1 énergie donnée) après interaction avec une impulsion laser. Ces spectres montrent clairement qu'il devient possible d'exciter des électrons à des énergies de plusieurs dizaines d'eV, ce qui n'était pas le cas en considérant uniquement les

2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

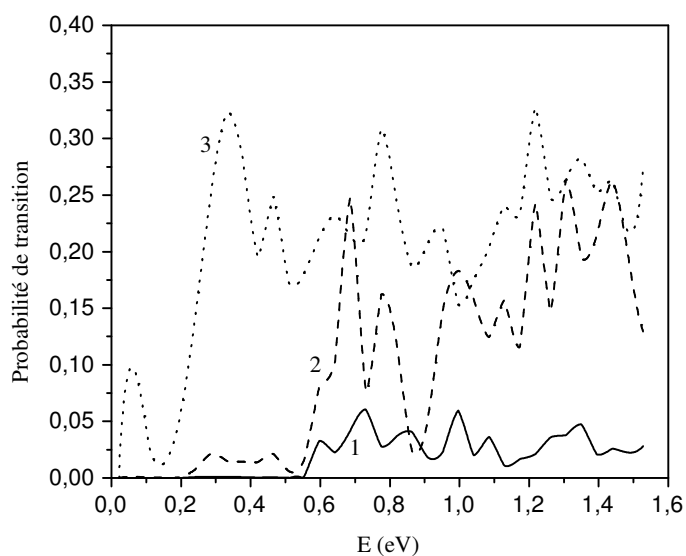


FIG. 2.17 – Probabilités de transitions directes dans CsI pour trois intensités : 1 TW/cm<sup>2</sup> (Courbe 1), 3 TW/cm<sup>2</sup> (2) et 10 TW/cm<sup>2</sup> (3)

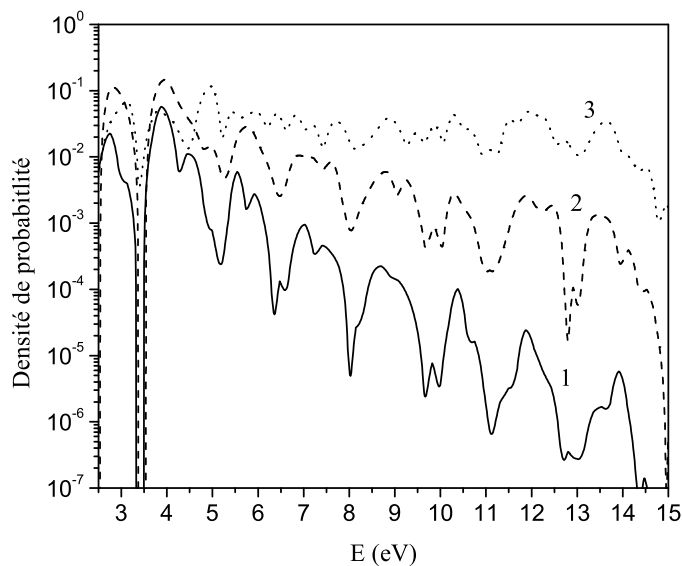


FIG. 2.18 – Densité de probabilité des états électroniques dans CsI pour trois intensités : 1 TW/cm<sup>2</sup> (Courbe 1), 3 TW/cm<sup>2</sup> (2) et 10 TW/cm<sup>2</sup> (3)



processus assistés par phonons. Ce modèle apporte donc une réponse au moins qualitative sur l'existence des électrons énergétiques lorsque les échantillons sont soumis à un éclairage sous le seuil de claquage. Il convient cependant d'apporter les précisions suivantes :

- Comme nous l'avons déjà précisé Les spectres sont extrêmement sensibles à la distribution initiale des électrons. Le mécanisme d'excitation primaire des électrons est donc particulièrement important. La figure 2.8 montre que le rendement de photoémission est linéaire prouvant que la majorité des électrons provient de l'excitation à partir de défauts dans la bande interdite plutôt que de l'excitation multiphotonique à partir de la bande de valence (auquel cas le rendement eut été en  $I^N$  pour une transition mulitphotonique). Dans nos calculs, qui ne prennent pas en compte les mécanismes d'ionisation, il nous faut donc choisir une distribution initiale arbitraire. Considérant une excitation à un photon à partir d'un état de défaut : nous avons pris une distribution initiale uniforme entre le bas de la bande de conduction et une énergie égale à  $h\nu$ . Cette distribution est bien sûr totalement arbitraire.
- nos résultats expérimentaux sont des spectres de photoémission or les spectres calculés par cette méthode correspondent uniquement à la phase 1 du modèle en trois étapes. L'interaction avec le réseau via les phonons et le processus d'émission ne sont pas pris en compte.

### **2.3.9 Limite du régime de transition multiphotonique**

Nous pensons donc avoir mis en évidence expérimentalement et théoriquement un processus d'absorption extrêmement efficace jusqu'ici ignoré dans tous les modèles d'interaction. Ce processus se révèle être majoritaire comparé à l'absorption assistée par phonon. Concernant le problème spécifique du claquage optique ce processus doit aussi être dominant pour les impulsions fs, on peut se poser la question de savoir jusque dans quel domaine cela reste vrai : pour des impulsions lasers picosecondes par exemple. Ce type de processus n'est "pilote" que par l'éclairage laser incident et non pas par l'énergie. Pour des impulsions de durées différentes mais d'éclairage égal les spectres devraient être quasi similaires. Les spectres de la figure 2.19 montre les spectres obtenus avec des impulsions de durée 28, 55 et 110 fs. La figure supérieure correspond au cas où l'éclairage est constant égal à  $1 \text{ TW/cm}^2$ , la figure inférieure présente le cas où l'énergie par impulsion est constante à  $20 \mu\text{J}$ . Pour une même valeur d'éclairage plus

### 2.3 Etude des processus d'absorption d'une impulsion laser femtoseconde infra-rouge par un matériau diélectrique

---

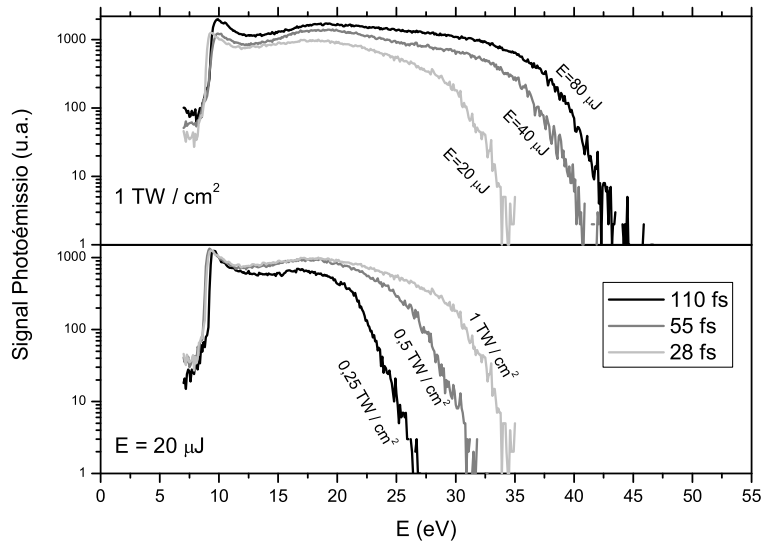


FIG. 2.19 – Spectres obtenus à éclairement et énergie constants pour différentes durées d'impulsions : 28, 55 et 110 fs.

haut : éclairement constant =  $1 \text{ TW/cm}^2$  - bas : énergie constante =  $20 \mu\text{J}$

l'impulsion est longue plus l'énergie de coupure des spectres est grande : 33 eV , 40 eV et 42 eV. Lorsque l'énergie est constante mais l'éclairement varie ,l'inverse se produit, l'énergie de coupure diminue : 24 eV, 29 eV et 33 eV, lorsque la durée de l'impulsion augmente. L'évolution de l'énergie de coupure en fonction de l'éclairement semble atteindre une valeur limite, comme on peut le remarquer sur la figure 2.20 : pour des impulsions de 110 fs, d'éclairement croissant entre 0,125 et  $1 \text{ TW/cm}^2$ . La partie du spectre de haute énergie (aussi bien la population que l'énergie de coupure) semble saturée. Il est indéniable que l'efficacité des TDI se trouve limitée lorsque les électrons atteignent une énergie telle que les processus de relaxation, et plus particulièrement l'ionisation par impact, atteignent des taux de collisions équivalent aux TDI.

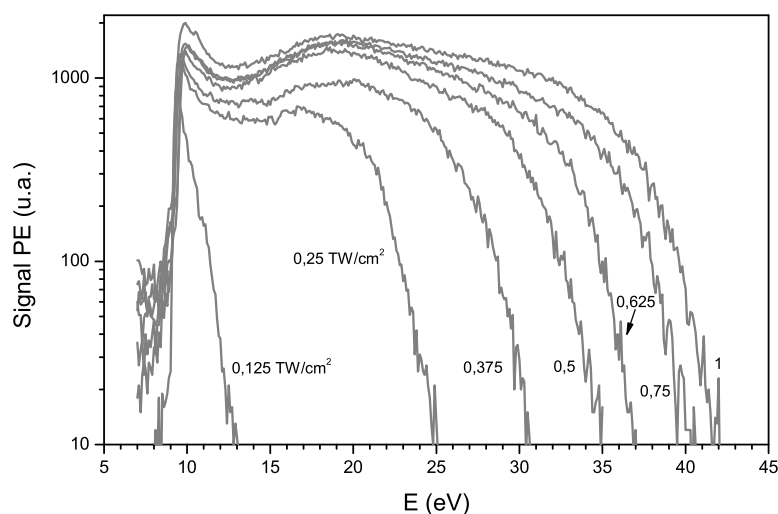


FIG. 2.20 – Spectres de photoémission pour des éclairements variant de 0,25 à 1  $\text{TW}/\text{cm}^2$  pour des impulsions de 110 fs

## 2.4 Expériences de photoémission résolues en temps.

### 2.4.1 But et principe de l'expérience.

Comme nous venons de le voir lors de l'interaction d'une impulsion laser femtoseconde avec un diélectrique les électrons fortement excités dans la gamme de quelques dizaines d'eV constituent la population majoritaire. Du point de vue de l'interaction laser/matière, l'étude de la relaxation de ces électrons est donc primordiale. Plus généralement ce domaine d'excitation représente un champ d'étude revêtant une grande importance pour comprendre des phénomènes aussi différents que la création de défauts, la conduction sous champ fort et tout processus impliquant un rayonnement ou des particules ionisants. La compréhension de la dynamique de relaxation par une étude fondamentale est donc fortement motivée d'autant plus pour des matériaux à fort caractère technologique comme les diélectriques et plus particulièrement  $\text{SiO}_2$ . La technique pompe/sonde permet une étude résolue en temps de la dynamique de ces électrons donnant ainsi accès à l'influence des différents mécanismes d'interaction.

Classiquement la méthode optique consiste à utiliser un faisceau pompe qui injecte

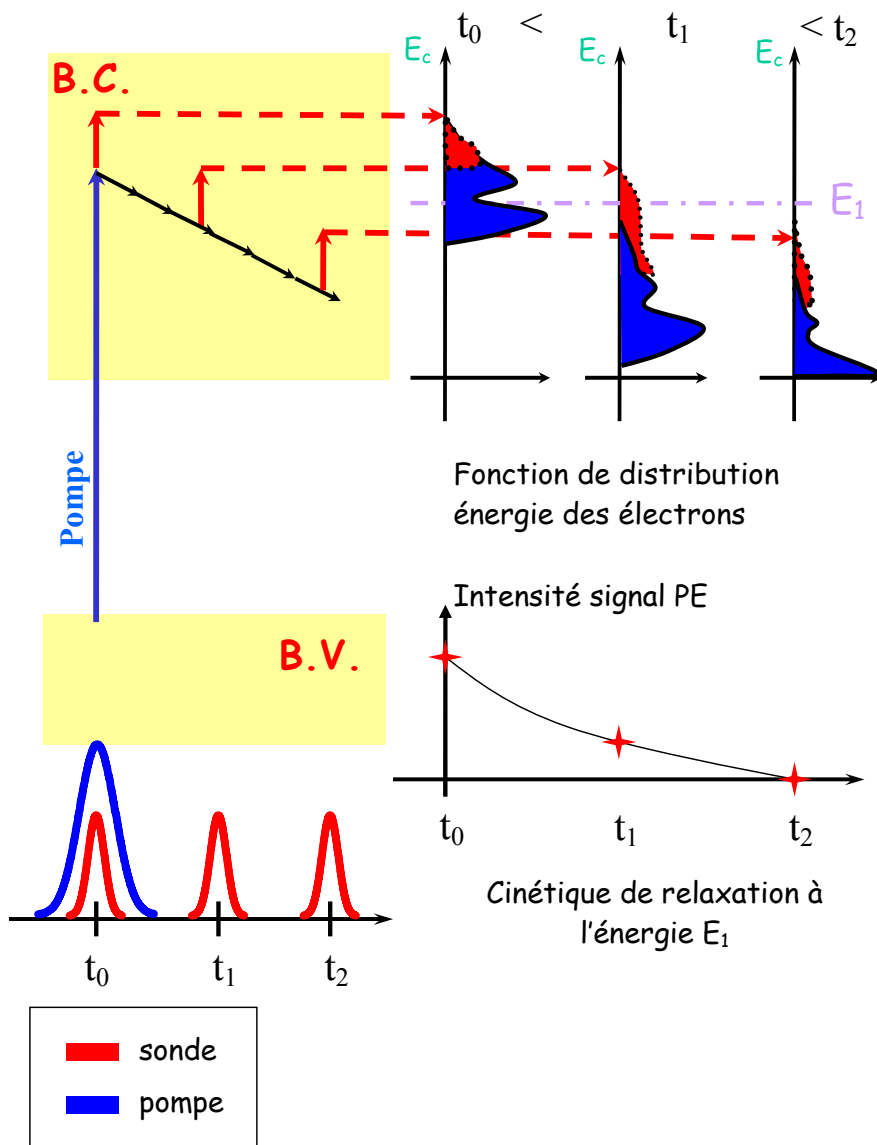


FIG. 2.21 – Schéma de principe de l'expérience de photoémission pompe/sonde

une population d'électrons dans la bande de conduction. Ces électrons vont modifier les propriétés optiques du matériau. Par l'intermédiaire d'un faisceau sonde, décalé en temps par rapport à l'impulsion pompe, l'évolution de cette population est suivie en mesurant l'absorption (on sonde alors la partie imaginaire de l'indice optique  $n$ ) ou par interférométrie (on sonde dans ce cas la partie réelle de  $n$ ). L'utilisation de lasers femtosecondes donne accès à une résolution correspondant à l'échelle de temps caractéristique des processus électroniques dans les solides. La méthode utilisée ici n'est pas purement optique car ce sont les électrons émis qui sont détectés, mais le principe est le même. Cette méthode a déjà été utilisée pour les métaux et les semi-conducteurs avec succès [Haight (1995)]. Le schéma de principe est présenté sur la figure 2.21. La population initiale d'électrons chauds est créée par une impulsion laser XUV (typiquement une des harmoniques d'ordres élevés comprises entre la 21<sup>ème</sup> et la 27<sup>ème</sup> soit des énergies de photon comprises entre 32 et 41 eV) par transition optique directe à un temps  $t_0$ . La fonction de distribution en énergie de cette population (représentée en bleue sur le schéma) est alors une fonction de la structure de bande du matériau considéré. Les électrons vont ensuite relaxer sous l'effet des différents processus possibles : interaction avec les phonons, les électrons de la bande de valence, piégeage ou recombinaison. Ces différentes interactions vont modifier la fonction de distribution initiale, c'est la dynamique de cette modification que la sonde teste. Les électrons en absorbant un photon de l'impulsion sonde vont gagner une énergie  $h\nu_{sonde}$  (partie en rouge sur les fonctions de distribution du schéma). En enregistrant l'amplitude du signal de photoémission à une énergie cinétique donnée pour différents délais de l'impulsion sonde on peut accéder à la dynamique de relaxation.

Comme l'a montré le paragraphe précédent, il est possible d'exciter des électrons avec une énergie d'environ 30 eV avec une impulsion laser IR. Pourquoi alors utiliser une impulsion XUV issue de la génération d'harmoniques ? En fait l'utilisation d'une impulsion XUV pour exciter les électrons présente plusieurs avantages par rapport à l'emploi d'une impulsion IR :

- le processus d'excitation (et donc le spectre de photoémission) est plus contrôlable. En effet avec une impulsion IR l'énergie maximale des électrons dépend de l'éclairement. Cet éclairement fluctue tir à tir et sur les mesures de temps de relaxation qui sont longues à réaliser cela introduit une source d'incertitude

importante. Comme de plus les mesures sont effectuées dans la partie haute énergie du spectre (ce qui correspondrait à la coupure exponentielle dans le cas de spectres IR) la sensibilité aux fluctuations est d'autant plus grande. Avec une impulsion XUV l'énergie des électrons est indépendante de l'éclairement car les électrons sont excités directement à partir de la bande de valence. Elle dépend uniquement de l'énergie des photons de l'harmonique utilisée. Les mesures sont donc moins sensibles aux fluctuations du laser.

- les sections efficaces d'absorption de photons XUV par les électrons de la bande de conduction sont extrêmement faibles. La pompe n'interagit pas avec les électrons de la bande de conduction. Le schéma d'excitation : absorption d'un photon XUV + absorption d'un photon IR est sans équivoque à l'origine de la modification observée des spectres.

### 2.4.2 Montage expérimental

La génération d'harmoniques se fait en focalisant le faisceau IR au moyen d'une lentille dans une fibre creuse où circule un flux de gaz rare, généralement de l'argon. La cellule se situe dans une première enceinte qui est à pression  $10^{-4}$ mbar. Cette cellule est montée sur trois platines de translation permettant de déplacer la cellule par rapport au point focal de la lentille et ainsi d'optimiser la génération d'harmonique. Cette optimisation est cruciale pour les expériences puisqu'elle détermine le nombre de photons utilisables. Un spectre typique est présenté sur la figure 2.22. Ce spectre montre clairement que la structure caractéristique plateau et coupure("cut-off") est modulée par la transmission du monochromateur et la sensibilité du photomultiplicateur (PM) qui toutes deux sont fonction de l'énergie des photons incidents. Les pics latéraux autour de l'harmonique 11 sont les ordres 2 d'harmoniques supérieures.

Une partie du faisceau IR est prélevé par une lame séparatrice (cf. figure ci-dessous), la majeure partie de l'énergie du faisceau (75%) servant à générer les harmoniques, les 25% restant servant pour le faisceau sonde. Les deux derniers miroirs de la ligne sonde sont mobiles, il est ainsi possibles de faire varier la trajet parcouru par l'impulsion. Le pas de déplacement ( $2 \times 0,1 \mu\text{m}$ ) fixe le pas en temps qui est de 0,66 fs. Le zéro temporel est obtenu en utilisant le faisceau IR passant par la voie sonde à l'ordre 0 du monochromateur. Un système d'imagerie récupère le faisceau réfléchi sur l'échantillon.

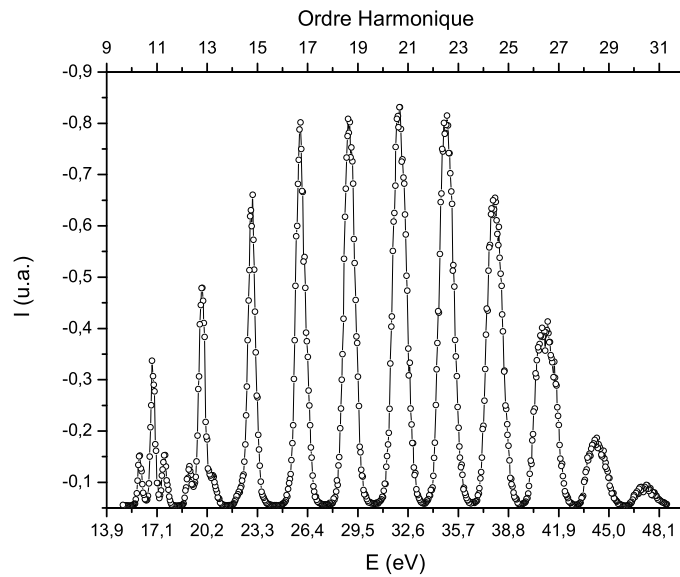


FIG. 2.22 – Spectre d’harmoniques d’ordre élevé produites dans l’argon

La superposition temporelle est obtenue lorsque les deux faisceaux IR interfèrent ce qui est visible par l’intermédiaire du système d’imagerie.

La deuxième enceinte contient le monochromateur constitué d’un miroir torique (longueur focale = 1m) et d’un réseau de diffraction. Ce dispositif permet de sélectionner une harmonique et de la focaliser sur l’échantillon. Le désavantage de ce mode de sélection spectral (comparée à une optique multicouche par exemple) est d’allonger les impulsions XUV. L’élargissement temporel induit est donné par la formule  $N_t \cdot \lambda/c$  où  $N_t$  est le nombre de traits éclairés par la tache focale. Sur la dernière partie du trajet les deux faisceaux pompe et sonde sont quasi-colinéaires et arrivent avec un angle de  $45^\circ$  d’incidence sur l’échantillon situé dans l’enceinte de photoémission décrite au paragraphe précédent.

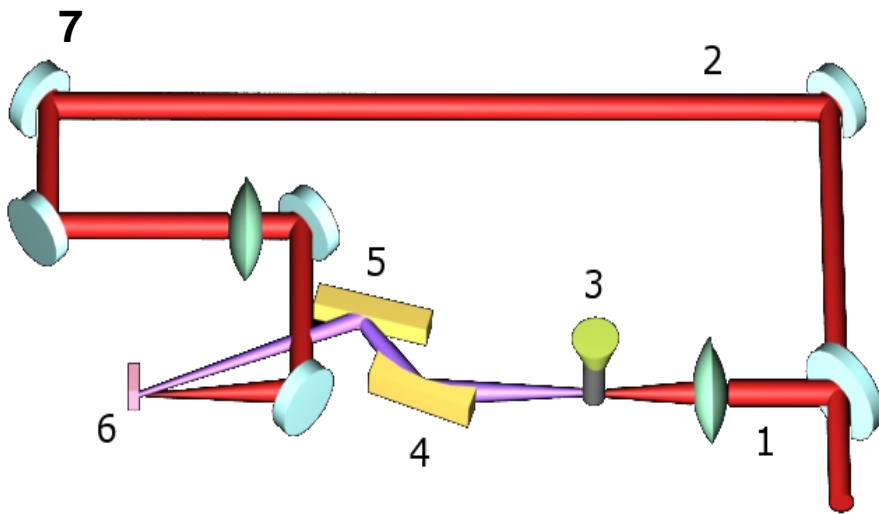


FIG. 2.23 – Schéma du montage expérimental de photoémission :  
1 : faisceau pompe 2 : faisceau sonde  
3 : jet de gaz servant à la génération d’harmoniques  
4 : miroir torique  
5 : réseau de diffraction  
6 : échantillon  
7 : miroirs montés sur une platine de déplacement micrométrique permettant de décaler temporellement les impulsions pompe et sonde



## 2.4.3 Résultats expérimentaux

### 2.4.3.1 Résolution temporelle

L'intérêt de ces mesures est leur résolution temporelle, il est donc primordial de connaître cette valeur. Les impulsions du faisceau initial IR ont une largeur à mi-hauteur de 40 fs. Les impulsions harmoniques générées sont plus courtes ( $\sim 10$  fs), cependant l'utilisation d'un réseau de dispersion a pour conséquence d'étirer les impulsions (le trajet parcouru diffère suivant la longueur d'onde). La résolution temporelle est donc fixée par la durée de l'impulsion la plus longue qui est dans notre cas l'impulsion pompe. Il est malaisé de calculer cette durée il faut donc la mesurer. Pour obtenir une valeur approchée on effectue une mesure du temps de montée du signal de photoémission. Ce temps de montée est l'équivalent de l'intercorrélation des impulsions XUV et IR, connaissant la durée de l'impulsions IR et en supposant que les deux impulsions ont un profil gaussien il est aisé d'en déduire la durée de l'impulsion pompe. La figure 2.24 présente la trace obtenu avec  $\text{SiO}_2$  comme échantillon, la durée de l'impulsion XUV mesurée est de 600 fs.

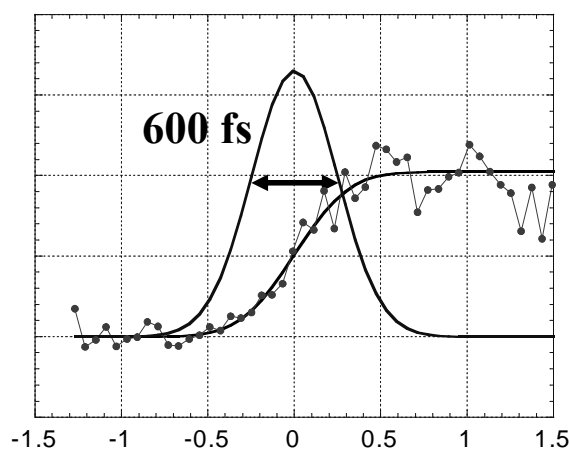


FIG. 2.24 – Trace d'intercorrélation du signal pompe+sonde

La procédure décrite au paragraphe 2.3.3 permet de vérifier les problèmes de charges de surface et d'espace. L'utilisation de longueur d'ondes courtes, dont la longueur de pénétration est très faible (entre 10 et 20 nm au maximum), amplifie les effets de charge de surface. De plus dans le cas de deux impulsions la charge d'espace et les effets entre les deux paquets d'électrons émis peuvent être particulièrement importants. Outre la procédure décrite précédemment on s'assure de plus que pour des délais positifs

l'extension du spectre ne dépasse pas l'énergie d'un photon. En effet pour un délai tel que  $t_d > 0$  les électrons créés par la pompe devraient absorber un photon IR d'où une extension du spectre limitée en énergie à  $h\nu_{sonde}$ . L'énergie du faisceau sonde est donc limitée au maximum afin de réduire les effets de la charge (d'espace et de surface), tout en permettant d'observer une modification du spectre pompe+sonde.

### 2.4.3.2 Cinétiques de relaxation observées

La figure 2.25 montrent les spectres réalisés à différents délais entre l'impulsion harmonique pompe (P) et l'impulsion IR sonde (S). Comme expliqué au paragraphe précédent, en se plaçant à une énergie déterminée la dynamique de relaxation est accessible.

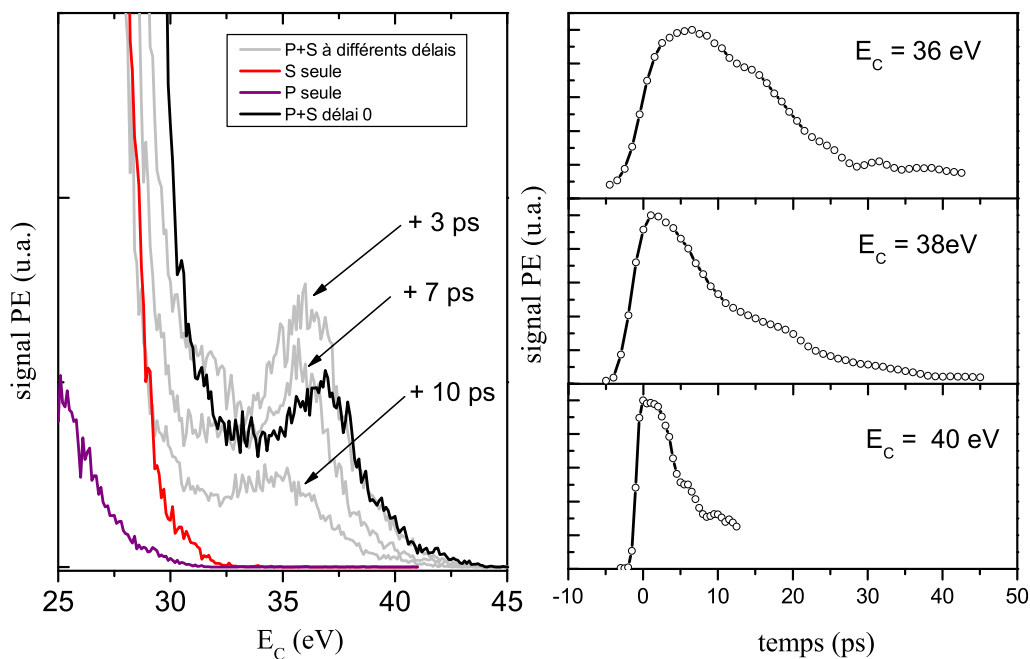


FIG. 2.25 – Spectre de Photoémission à différents délais sur  $\text{CeF}_3$  et cinétique de relaxation à 36,38 et 40 eV. L'impulsion pompe est l'harmonique 25 ( $h\nu=38,75$  eV)

Les figures 2.25, 2.26, 2.27 et 2.28 présentent les résultats obtenus sur différents matériaux :  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour chaque matériau la figure de gauche pré-

sente les spectres de photoémission complets obtenus dans différentes configurations (impulsion pompe seule, impulsion pompe+sonde à différents délais, impulsion sonde seule). L'échelle en énergie est recalée de façon à faire correspondre l'énergie de coupure des spectres obtenus avec l'harmonique seule et la valeur  $h\nu - E_g$ . Les figures de gauche présentent les cinétiques mesurées à une énergie cinétique donnée. L'observation de ces spectres montre que :

- la dynamique de relaxation est d'autant plus rapide que l'énergie de l'électron est grande.
- le temps typique de la dynamique de relaxation est de l'ordre de plusieurs picosecondes à quelques dizaines de picosecondes (de 5 à 40 ps).

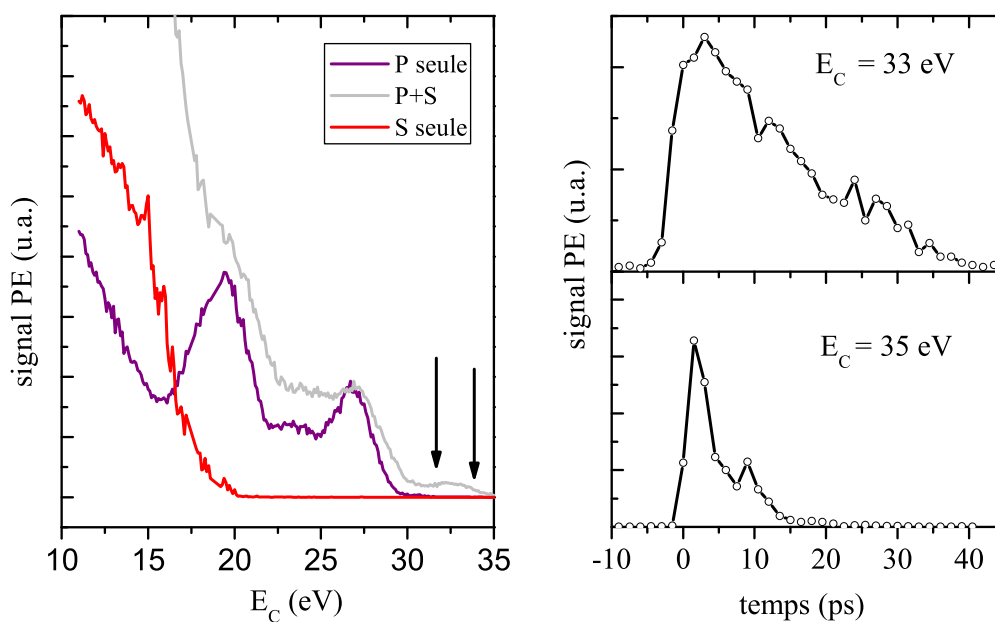


FIG. 2.26 – Dynamique de relaxation dans CsI à 2 énergies différentes : 33 et 36 eV. L'impulsion pompe est l'harmonique 23 ( $h\nu = 36,65$  eV)

La figure 2.29 présente les valeurs obtenues en approximant ces cinétiques par une décroissance exponentielle. L'incertitude sur les valeurs est proportionnelle à l'écart de la cinétique par rapport à une décroissance exponentielle "pure".

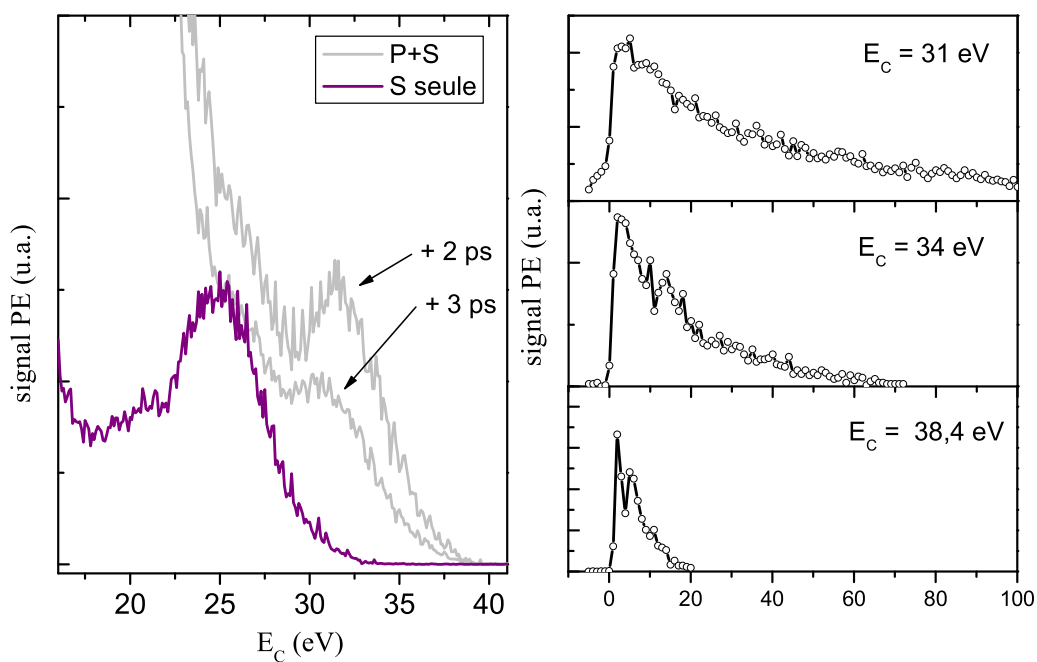


FIG. 2.27 – Dynamique de relaxation dans  $\text{SiO}_2$  à 3 énergies différentes : 31, 34 et 38,4 eV. L'impulsion pompe est l'harmonique 25 ( $h\nu=38,75$  eV)

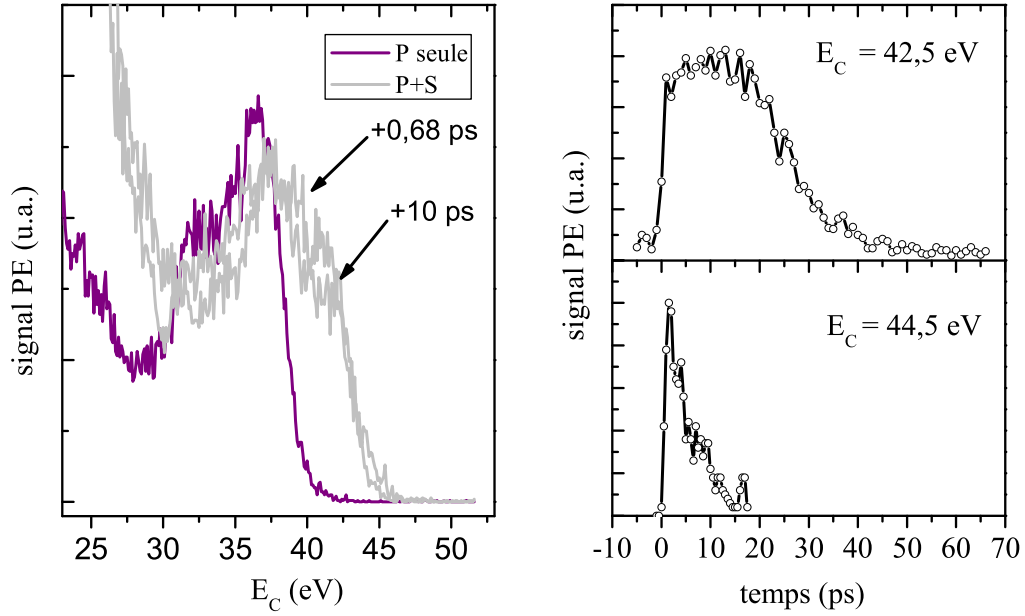


FIG. 2.28 – Dynamique de relaxation dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 2 énergies différentes : 42.5 et 45 eV. L'impulsion pompe est l'harmonique 31 ( $h\nu=48.05$  eV)

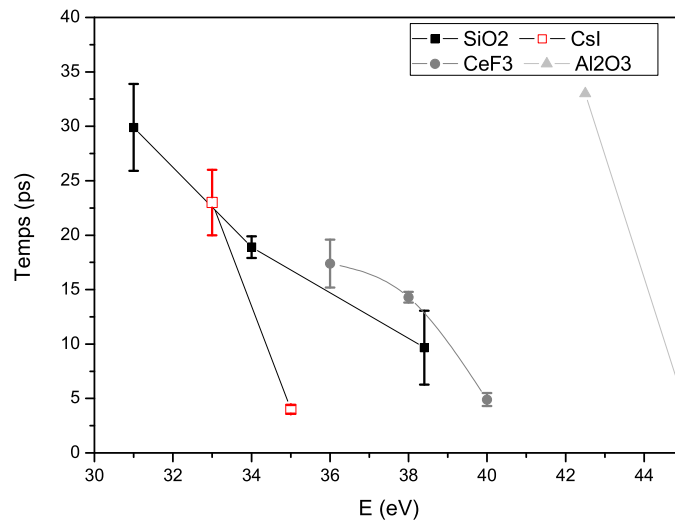


FIG. 2.29 – Temps de relaxation dans différents matériaux

## 2.4.4 Discussion

### 2.4.4.1 Approche cinétique

La première observation expérimentale, i.e. le fait que le temps de relaxation augmente pour des énergies plus faibles, peut se comprendre de la façon suivante : partant d'un spectre de photo-excitation dépendant de la structure de bande du matériau et induit par une harmonique, les électrons vont relaxer via les processus phononiques par exemple. La distribution initiale va donc relaxer avec le temps vers les basses énergies. Pour une énergie donnée la cinétique sera d'autant plus longue que l'énergie considérée est située loin du maximum du spectre (i.e. les électrons ont plus d'énergie à perdre donc cela prend plus de temps). Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé des spectres avec deux harmoniques différentes d'énergie de photon égale à : 38,75 eV et 44,95 eV soit  $\Delta E \simeq 6$  eV (cf. fig. 2.30). Si l'hypothèse développée précédemment est exacte alors les cinétiques mesurées à des énergies (notées  $E_{mes}$  sur le schéma) séparées de  $\Delta E \simeq 6$  eV, soit 30 et 36 eV, doivent être les mêmes. Les deux cinétiques réalisées sur  $\text{SiO}_2$ , se superposent parfaitement comme le montre la figure 2.31. De façon

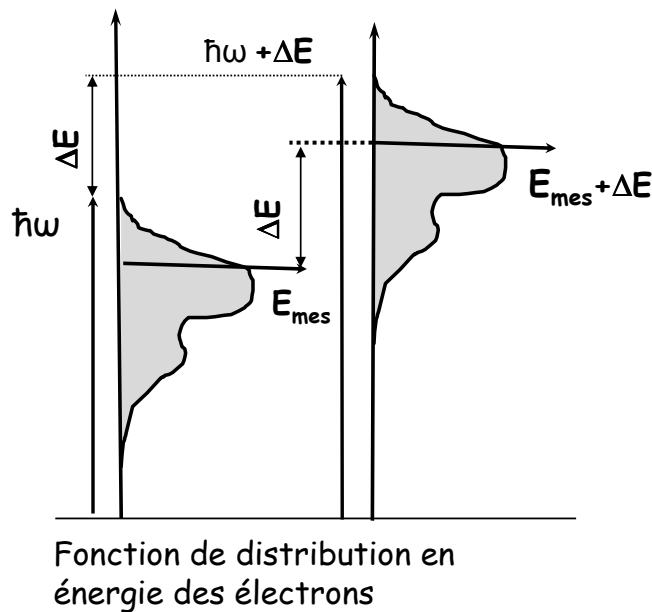


FIG. 2.30 – Expériences pompe sonde dans le cas de deux faisceaux pompes différents dont la différence en énergie est des  $\Delta E$ . Les cinétiques mesurées sont de même séparées en énergie de  $\Delta E$ .

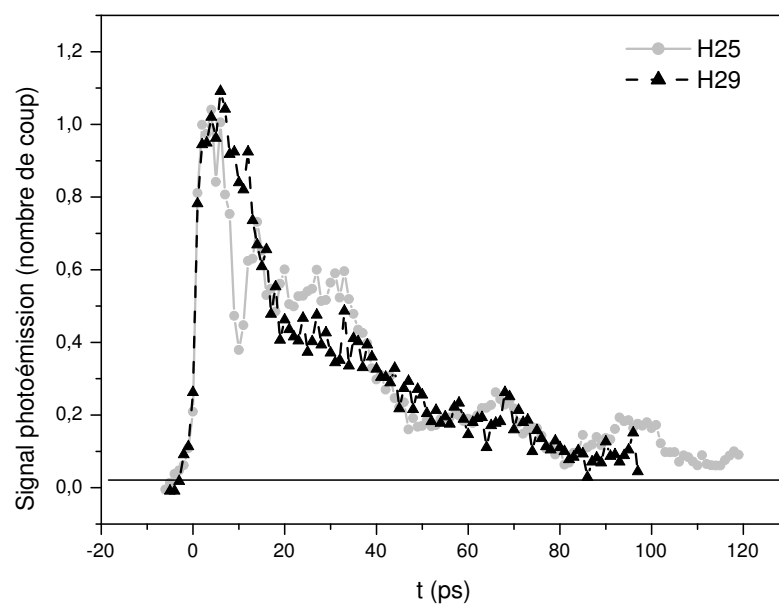


FIG. 2.31 – Dynamique de relaxation dans  $\text{SiO}_2$  avec 2 harmoniques différentes 25 (38.75 eV) et 29 (44.75 eV). Les cinétiques sont mesurées à ces énergies de 30 et 36 eV

plus quantitative la modélisation de cette approche s'effectue en utilisant l'équation de Fokker-Planck [Quéré (2000)] :

$$\frac{\partial f(E,t)}{\partial t} = W(E) \cdot \frac{\partial f(E,t)}{\partial E} - A(E) \cdot f(E,t) \quad (2.10)$$

où  $f(E,t)$  est la distribution en énergie des électrons dépendante du temps,  $W(E)$  le taux de perte d'énergie qui décrit la "glissement" de  $f(E,t)$  vers les basses énergies et  $A(E)$  est le taux de perte de population induit par les électrons sortant du solide, ceux diffusant dans le solide ou la perte d'électrons (à une énergie donnée) par ionisation par impact. Les paramètres  $A$  et  $W$  sont laissés libres et déterminés lors des simulations. De précédents calculs [Quéré (2000-a)] ont réussi à reproduire les spectres expérimentaux en prenant des valeurs de  $A$  et  $W$  indépendantes de  $E$  avec  $A=1/40 \text{ ps}^{-1}$  et  $W=55 \text{ meV/ps}$  dans le cas de  $\text{SiO}_2$ .

#### 2.4.4.2 Problème des temps de vie

Les résultats présentés au paragraphe précédent laisseraient penser que l'approche cinétique permet d'expliquer la dynamique de relaxation et fournit un modèle permettant de décrire correctement les processus de relaxation des électrons. Cependant les cinétiques mesurées ont comme ordre de grandeur la dizaine de picoseconde et ceci pour tous les matériaux étudiés. Ces valeurs sont extrêmement différentes des résultats déduits de modèles théoriques.

Les récents progrès théoriques [Onida (2002)] permettent des calculs ab-initio sur le temps de vie des quasi-particules (l'équivalent des électrons dans la bande de conduction) à partir de l'approximation "GW" [Hedin (1965)]. De tels calculs ont été effectués au LSI. Cette approche ne prend pas en compte les interactions avec les phonons, uniquement les processus de relaxation électronique : émission de plasmons, ionisation par impact et processus Auger. Le fait de ne pas prendre en compte les phonons fausse les résultats pour les électrons de basses énergies (i.e. dans le bas de la bande de conduction soit  $<10 \text{ eV}$ ) là où les processus phononiques sont prédominants, mais altère peu la validité des résultats pour des électrons dans la gamme de quelques dizaines d'eV (celle qui nous intéresse). La figure 2.32 présente le temps de vie obtenu dans le cas du diamant. Le 0 en énergie correspond au bas de la bande de conduction. La courbe en trait plein représente le temps de vie obtenu en utilisant un liquide de Fermi (= valable



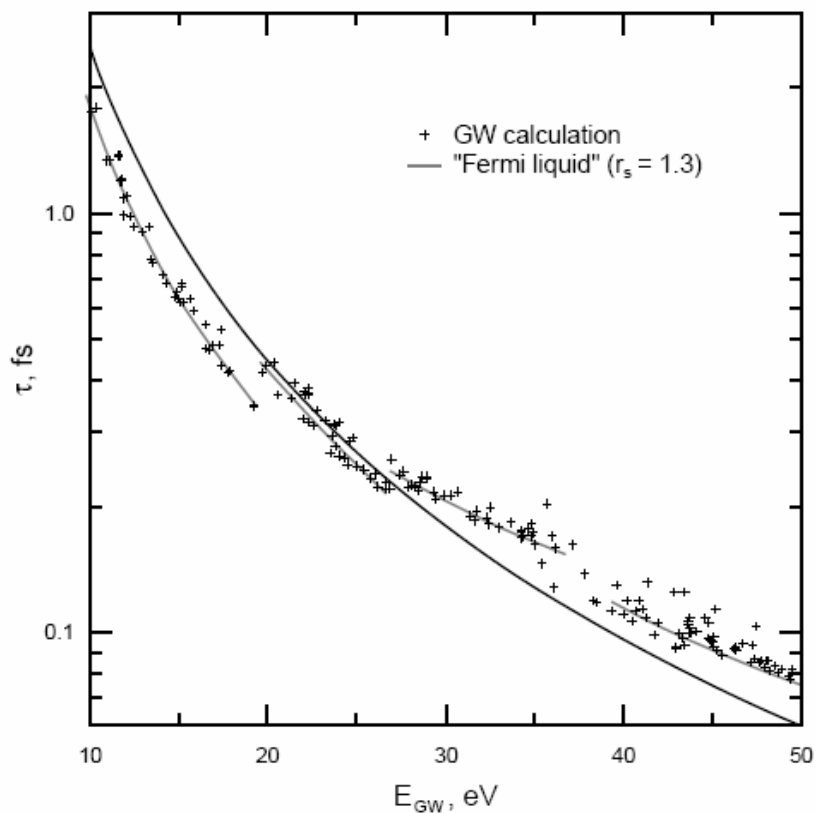


FIG. 2.32 – Temps de vie des quasi-particules dans la bande de conduction calculé pour le diamant. Les points représentent le résultat des calculs, la courbe noire présente le résultat du calcul dans le cas d'un liquide de Fermi (i.e. un métal) utilisant les paramètres du diamant. Les parties de courbes grises sont tracées pour guider l'œil.

pour les métaux). Dans la gamme d'énergie où nous avons fait nos mesures, entre 30 et 50 eV, le calcul donne des temps de vie variant entre 0,2 et 0,05 fs soit environ 4 ordres de grandeur en moins que nos mesures.

Cependant ce temps de vie ne prend en compte qu'une seule interaction. En utilisant les paramètres d'un électron libre (relation de dispersion en énergie parabolique) on peut en déduire un libre parcours moyen de l'ordre de quelques nanomètres. Sachant que pour les harmoniques considérées la profondeur de pénétration est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, on peut supposer qu'un électron subit plusieurs collisions avant d'être émis à la surface. Le temps de vie sera donc supérieur à celui calculé mais atteindra difficilement la dizaine de picoseconde.

#### 2.4.4.3 Hypothèses

Le principal résultat de ces expériences est donc en contradiction avec les valeurs théoriques. La procédure expérimentale est telle que nous pouvons rejeter catégoriquement tout artefact dû aux problèmes de charges. Il nous faut donc trouver une explication physique à ces cinétiques longues.

Revenons sur le principe même de l'expérience. Une des hypothèses de notre interprétation est que les électrons excités par la pompe absorbent un seul photon IR de la sonde. Cependant nous avons montré lors du paragraphe 2.3 que pour des valeurs d'éclairement peu intense, il était possible de générer des électrons ayant une énergie au delà de 30 eV. L'absorption de l'énergie laser se faisant par un processus non linéaire : les transitions directes interbranches. Lors des expériences pompe-sonde les éclaircements utilisés pour le faisceau sonde sont similaires (quelques TW/cm<sup>2</sup>) à ceux utilisés lors des expériences de photoémission IR. De façon logique on peut donc s'attendre à ce que les électrons créés par le faisceau pompe subissent de même des TDI. La sonde n'est pas linéaire !

Il est donc possible que la relaxation s'effectue en quelques fs comme le suggère les calculs, ce qui est inférieur à la résolution temporelle de notre dispositif et donc invisible pour nos mesures. Les électrons relaxés avec une énergie de quelques eV ont un temps de vie beaucoup plus long. Les électrons ayant une énergie inférieure à l'énergie seuil d'ionisation par impact, la relaxation ne s'effectue plus que par l'émission de phonon

dont l'énergie n'excède pas quelques dizaines de meV. Le temps de vie de ces électrons est donc beaucoup plus important. L'impulsion sonde arrivant alors réexcitant ces électrons vers les états de quelques dizaines d'eV par le mécanisme de TDI comme l'illustre la figure 2.33. Nos expériences sonderaient alors la dynamique des électrons ayant déjà relaxés. Les temps mesurés impliquent que ces électrons sont déjà passés sous le seuil d'ionisation par impact, la relaxation ne s'effectuant que par l'intermédiaire des phonons. Ce scénario est cependant difficile à tester par une simulation, les arguments appuyant cette hypothèse sont donc pour le moment purement qualitatifs.

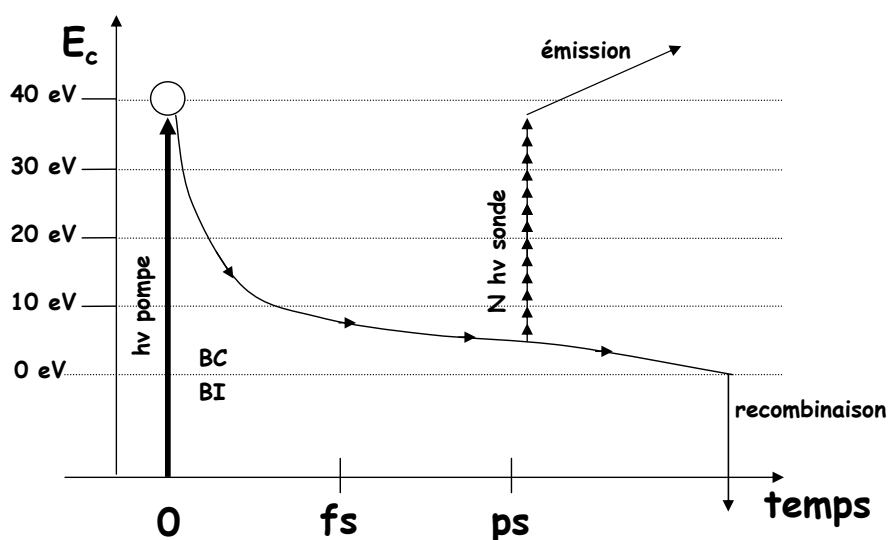


FIG. 2.33 – Représentation schématique des expériences pompe/sonde incluant les transitions multiphotoniques

Il convient aussi de mentionner les effets de densité. En effet avec un type de rayonnement XUV la longueur de pénétration est de l'ordre de quelques nanomètres. La densité d'excitation peut être supérieure à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Les interactions électron/électron de la bande de conduction sont alors possibles et ces interactions doivent avoir un effet qui n'a pour le moment jamais été étudié. La possibilité de la diminution des sections efficaces d'ionisation par impact à de telles densités peut aussi être une possibilité. Ce domaine des excitations d'électrons chauds à haute densité est alors un champ complètement nouveau qui est une conséquence de l'apparition de sources ultra-brèves dans le domaine XUV et X (harmoniques d'ordres élevés, laser X, Laser à Electrons Libres), et peu de résultats sont encore disponibles. Néanmoins de récentes expériences

de luminescence réalisées au LEL de Hambourg [Kirm (2005)] ont montré un phénomène de quenching induit par la variation de densité d'excitation. Ces phénomènes de quenching sont la preuve que les processus de relaxation changent en fonction de la densité et influent donc sur les temps de vies des porteurs. Il reste néanmoins à identifier ces changements.

## 2.5 Conclusion

La spectroscopie de photoémission nous a donc permis de mettre en évidence un nouveau processus d'absorption : les transitions directes interbranches. Ce mode de chauffage des électrons n'a pour le moment jamais été décrit et pris en compte dans le problème du claquage optique. L'étude a été menée sous le seuil d'ablation et en extrapolant pour des éclaircissements plus importants au-dessus du seuil de claquage ce mécanisme doit être le processus prédominant pour le chauffage des électrons de bande de conduction. On peut donc dire que les modèles actuels sous-estiment la population d'électrons chauds. C'est un élément extrêmement important : en effet la controverse encore aujourd'hui non tranchée porte sur l'occurrence ou non d'un phénomène d'avalanche électronique : soit une croissance exponentielle de la densité électronique. L'avalanche n'est possible que si le taux de chauffage des électrons est supérieur aux pertes par ionisation par impact. Le mécanisme de TDI favorisant le chauffage des électrons tend donc à rendre l'avalanche beaucoup plus probable. Il reste cependant à trouver expérimentalement les taux exacts de TDI pour pouvoir les inclure dans un modèle décrivant le claquage.



# Bibliographie

- [Arnold (1992)] C.Arnold and E.Cartier  
"Theory of laser-induced free electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids"  
Phys. Rev. B **46(23)**, 15103 (1992) [68](#)
- [Ashcroft (2002)] N.W.Ashcroft et N.D.Mermin  
"Physique des solides"  
EDP Sciences, p.190 (2002) [70](#)
- [Belsky (2003)] A. Belsky, A. Vasil'ev, B. Yatsenko, H. Bachau, P. Martin, G. Geoffroy et S. Guizard  
"Photoémission de Csl induite par une impulsion laser intense femtoseconde"  
J. Phys. IV **108**, 113 (2003) [72](#)
- [Belsky (2004)] A. Belsky, H. Bachau, J. Gaudin, S. Guizard, G. Geoffroy and P. Martin, G. Petite, A. Philippov, A.N. Vasil'ev, B.N.Yatsenko  
"Observation of high energy photoelectrons from solids at moderate laser intensity"  
Appl. Phys. B **78**, 989 (2004) [76](#)
- [Einstein 1905] A.Einstein  
Ann. Physik **17**, 132(1905) [54](#)
- [Fischetti (1985)] M.V. Fischetti, D.J. DiMaria, S.D. Brorson, T.N. Theis, and J.R. Kirtley  
"Theory of high field electron transport in silicon dioxide"  
Phys. Rev. B **31(12)**,8124 (1985) [68](#)
- [Haight (1995)] R. Haight  
"Electron dynamics at surface"  
Surf. Sci. Rep. **61**, 275 (1995). [84](#)

- [Hedin (1965)] L. Hedin  
"New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem"  
Phys. Rev. **139**, A796 (1965). [95](#)
- [Jia (2000)] T.Jia, H.Chen et T.Zhang  
"Photon absorption of conduction-band electrons and their effects on laser-induced damage to optical materials"  
Phys. Rev. B **61(24)**, 16522 (2000) [68](#), [69](#)
- [Keldysh (1965)] L.V.Keldysh  
"Ionization in the field of a strong electromagnetic wave"  
J.E.T.P.**20(5)**, 1307 (1965). [72](#)
- [Kirm (2005)] M. Kirm, A. Andrejczuk, J. Krzywinski, R. Sobierajski  
"Influence of excitation density on luminescence decay in Y3Al5O12 :Ce and BaF2 crystals excited by free electron laser radiation in VUV"  
Phys. Stat. Sol. c **2(1)**, 649 (2005) [99](#)
- [Onida (2002)] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio  
"Electronic excitations : density-functional versus many-body Green's-function approaches"  
Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002). [95](#)
- [Petite (1992)] G. Petite, P. Agostini, R. Trainham, E. Mevel, and P. Martin  
"Origin of the high-energy electron emission from metals under laser irradiation"  
Phys. Rev. B **45**, 12210 (1992) [59](#)
- [Quéré (2000)] F.Quéré, S.Guizard, Ph.Martin, G.Petite, H.Merdji, B.Carré, J-F. Hergott and L.Le De´roff  
"Hot-electron relaxation in quartz using high-order harmonics"  
Phys. Rev. B **61(15)**, 9883 (2000). [95](#)
- [Quéré (2000-a)] F.Quéré  
"Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induite par un champ laser intense"  
Thèse de Doctorat de l'université Paris VI, p.97( 2000) . [95](#)
- [Spicer (1998)] W.E.Spicer  
"The electronic structure of crystalline solids and photoemission spectroscopy :

from Einstein to high temperature superconductors"  
J.Phys.Chem.Solids **59(4)**, 527 (1998) [54](#)





# Chapitre 3

## Etude expérimentale des propriétés électroniques du diamant

### 3.1 Propriétés physiques du diamant

Le diamant, qui est un monocristal de carbone, présente des caractéristiques mécanique, électronique et optique excessivement intéressantes expliquant que la quasi totalité (80 %) de la production mondiale ( $120 \cdot 10^6$  carats, soient 24 tonnes, en 2001 pour le diamant naturel +  $0,7 \cdot 10^3$  carats de diamants synthétiques [Eberlé (2004)]) soit utilisée par l'industrie. Dans le domaine scientifique le diamant présente l'avantage d'être un matériau de structure simple permettant d'effectuer des calculs théoriques. Il est de plus très utilisé comme détecteur de rayonnement (X et gamma) et particules (électrons, protons, neutrons...) [Bergonzo (2001)] et de plus en plus dans les applications de micro-électronique [Collins (1992)].

En plus des diamants naturels (cf. un échantillon typique sur la photo 3.1<sup>1</sup>) s'ajoutent les diamants synthétiques produits principalement par deux techniques : HPHT (high pressure high temperature) le premier diamant ayant été réalisé en 1955 [Bundy (1955)] et la méthode basse pression dite CVD (chemical vapor deposition) avec laquelle les premiers échantillons furent synthétisés en 1949. Quelle que soit la provenance, synthétique ou naturelle, les diamants sont classés en différents types suivant la nature et la concentration des impuretés contenues (cf. tableau 3.1). Les principales impuretés sont des atomes d'azote et de bore. D'un point de vue électronique le premier se com-

---

<sup>1</sup><http://famousdiamonds.tripod.com/portuguesediamond.html>

porte comme un donneur dont l'énergie d'ionisation est de 1,7 eV, le second comme un accepteur avec une énergie d'ionisation de 0,3 eV. L'étude des défauts (impuretés et irrégularité du réseau cristallin) du diamant constitue un vaste champ d'investigation extrêmement intéressant auquel nous avons consacré certaines expériences de photoconductivité ([Klimentov (2005)] présenté aussi dans l'annexe E) mais dont la description déborde le cadre de cette thèse. On se reportera aux ouvrages suivant : [Field (1978), Pan (1995), Paoletti (1996)] pour une description complète concernant ce sujet ainsi que les méthodes de synthèse, et les autres propriétés du diamant (mécanique, thermodynamique, etc..).

TAB. 3.1 – Nomenclature des différents type de diamant

TYPE I	Type Ia azotes isolés substitutifs	Type IaA
		Type IaB
	Type Ib azotes agrégés	
TYPE II azote en faible concentration $N_N < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Type IIa azote prépondérant : $N_N > N_B$	
	Type IIb bore prépondérant $N_B < 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $N_N < 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	

Dans la suite de ce paragraphe d'introduction seront présentées les propriétés physiques liées à la structure électronique du diamant qui nous seront utiles par la suite. La structure du diamant est constituée de deux mailles cubiques à faces centrées (de couleurs différentes sur la figure 3.1) s'interpénétrant et dont l'origine est décalée suivant le vecteur  $[a/4, a/4, a/4]$ . Le paramètre de maille, noté  $a$ , vaut 0,3567 nm à 300°

K. La figure 3.1 représente la première zone de Brillouin associée au réseau cubique à faces centrées, les différents points notifiés définissent les directions utilisées dans la structure électronique.

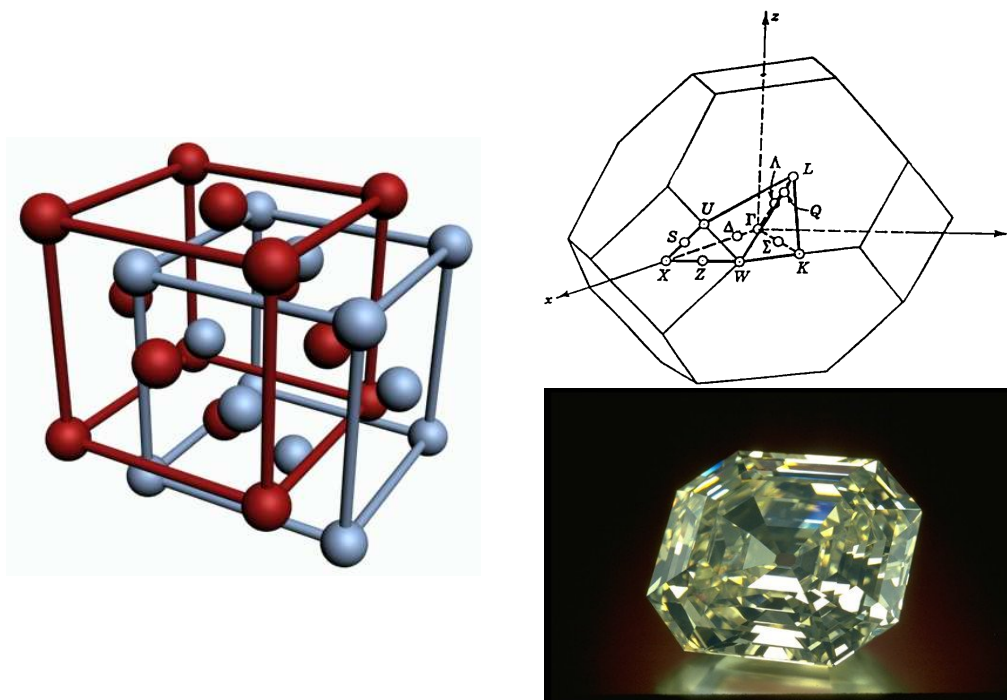


FIG. 3.1 – Maille du diamant, première zone de Brillouin et photo du diamant "Portuguese" de 127,01 carats.

La structure électronique a fait l'objet de nombreux calculs par différentes méthodes [Painter (1971), Zunger (1977), Ihm (1978)] cf. fig.3.2. La figure 3.3 est la structure obtenue par approche LDA ("local density approximation") par les théoriciens du LSI, et dont nous nous sommes servis pour interpréter les expériences de photoémission. Il est cependant nécessaire de corriger le diagramme de bande. Les corrections apportées sont faites à partir d'un calcul d'énergie de quasi-particules. La justification de cette correction est assez complexe et on se reportera à la référence [Hybertsen (1986)] pour plus de détails. La structure de bande corrigée est représentée sur la figure 3.3

Dans les trois cas on remarque que :

- La bande de valence contient 4 branches : les deux branches supérieures sont assimilables à des niveaux atomiques p, les branches inférieures à des niveaux atomiques s. L'extension en énergie de la bande de valence est de 21 eV dans le calcul

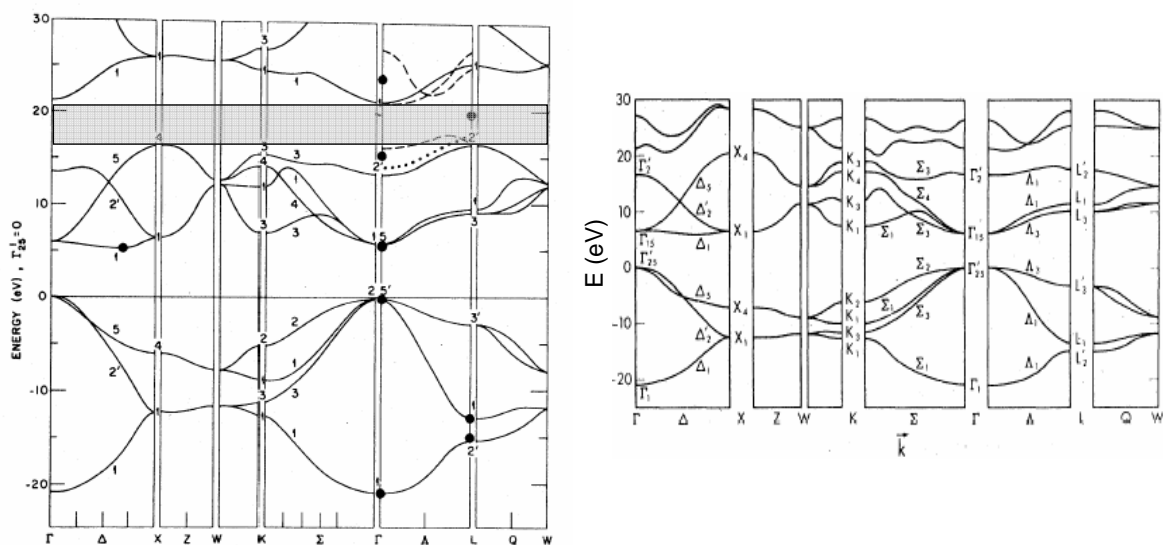


FIG. 3.2 – Structure électronique du diamant d'après [Painter (1971)] à gauche et [Ihm (1978)]

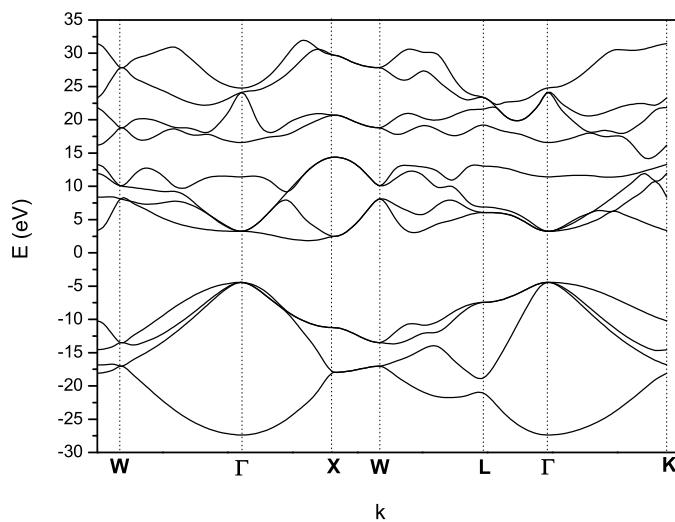


FIG. 3.3 – Structure électronique du diamant calculée suivant une approche LDA

### 3.1 Propriétés physiques du diamant

- LDA corrigé. Expérimentalement la valeur mesurée est de 23 eV [Jimenez (1997)].
- La largeur minimale de la bande interdite se situe entre les points  $\Gamma$  qui est le centre de la zone de Brillouin (i.e.  $\vec{k}=[0,0,0]$ ) et le point noté  $\Delta$  (de coordonnées  $\vec{k}_\Delta=[0.8,0,0]$ ) sur la figure 3.2. Cette largeur vaut 5,5 eV, les données expérimentales et théoriques concordant bien. L'approche LDA "corrigée" donne 5,5 eV comme le montre la figure 3.3. La largeur minimale pour la même valeur de  $\vec{k}$  correspond à la transition  $\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$  sur la figure 3.2 et vaut 7,5 eV. Le diamant est donc un matériau à "gap indirect".
  - Les différents calculs sont assez divergents pour la structure de la bande de conduction. Elle présente une deuxième bande interdite (partie grisée sur la structure de gauche de la figure 3.2) pour les énergies comprises entre 10 et 15 eV au-dessus du minimum de la bande de conduction. Cette deuxième bande interdite n'apparaît pas dans tous les calculs de bandes théoriques, et de plus dans les résultats où elle apparaît sa largeur est comprise entre 1 et 5 eV, faisant varier la largeur de la première bande de conduction entre 10 et 15 eV. La seule mise en évidence expérimentale de cette seconde bande interdite a été effectuée par [Himpsel (1985)] lors d'une expérience de photoémission X.

A partir de cette structure de bande il est possible de calculer la densité d'état des bandes de valence et de conduction (cf. fig. 3.4).

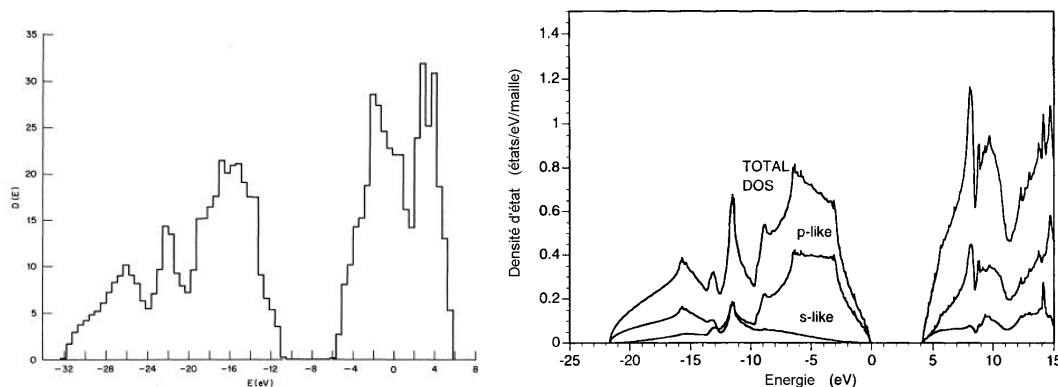


FIG. 3.4 – Densité d'état du diamant à gauche d'après [Painter (1971)], à droite d'après [Pan (1995)]

La densité d'état représente la probabilité d'occupation pour la bande de valence, et de vacance pour la bande de conduction, par un électron d'un certain état de la bande considérée [Ashcroft (2002)], intégrée sur toute les valeurs de  $\vec{k}$ . La bande de

valence présente deux pics. Le 1er à -17,1 eV (on se réfère ici au schéma de droite de la figure 3.4) est associé aux états de la bande de valence notée 1 près du point L. Le deuxième pic à -12,6 eV, correspond aux états de la bande  $X_1W_1$ . La structure comprise entre -3 et -8 eV est liée aux bandes  $X_4W_4$  et  $X_5\Gamma_5$ . Ces structures sont extrêmement importantes car elles conditionnent les processus d'excitation lors de l'interaction avec les photons.

La structure électronique conditionne de plus les propriétés optiques. La largeur de la bande interdite définit le domaine de longueur d'onde où la lumière est transmise. Cette valeur est égale à 5,5 eV, le diamant est donc transparent dans le domaine IR à UV. La figure 3.5 donne le coefficient de réflexion à incidence normale pour des énergies de photons allant de 10 à 50 eV. Les valeurs des parties réelle et imaginaire de l'indice complexe sont données sur le graphique de droite. Les valeurs de 10 à 30 eV sont issues de [Palik (1985)], celles de 30 à 50 eV proviennent du Center for X-Ray Optics <sup>2</sup>.

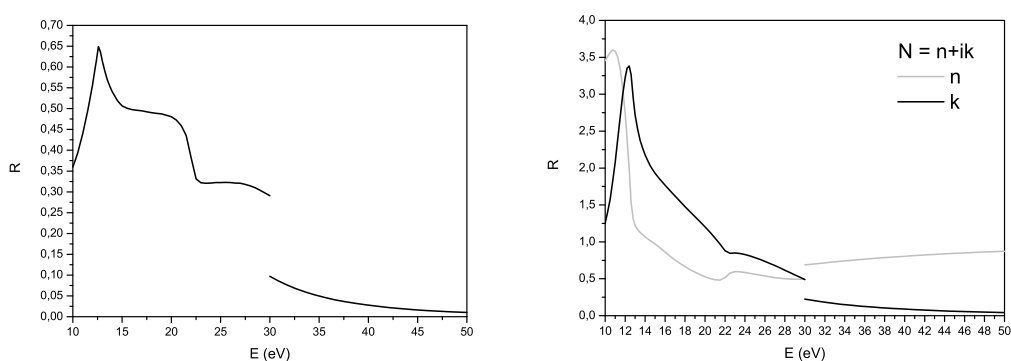


FIG. 3.5 – Constantes optiques du diamant, coefficient de réflexion (à gauche) et indices réel et imaginaire (à droite)

Il convient de plus de mentionner une propriété unique du diamant qui est le seul isolant à large bande interdite ayant une affinité électronique négative pouvant atteindre 1 eV. L'origine exacte de cette propriété est encore sujette à controverse mais serait due à la présence en surface d'oxygène ou d'hydrogène. Concrètement cela implique que lors d'une expérience de photoémission le niveau du vide est situé à une énergie inférieure au bas de la bande de conduction. Les spectres de photoémission doivent donc permettre d'observer les états du bas de la bande de conduction. Une

---

<sup>2</sup><http://www-cxro.lbl.gov/>

autre conséquence importante est que le rendement de photoémission du diamant est extrêmement important : oscillant entre 20% et 70% pour des énergies de photons de 12 à 35 eV [Himpsel (1979)].

## 3.2 Etude des processus de relaxation par photoconductivité transitoire

Les expériences de photoconductivité sont le fruit d'une collaboration avec les chercheurs du Général Physics Institut de Moscou, plus particulièrement S.Kliementov et l'équipe Attophysique du SPAM. Ces expériences ont pour but l'étude des processus d'excitation dans les diélectriques et en particulier l'influence des collisions inélastiques electron-electron ou ionisation par impact. Comme nous le verrons, les mesures de photoconductivité transitoire permettent en principe de connaître de façon relativement directe la densité de porteurs créés, et donc de réaliser une spectroscopie du mécanisme d'ionisation par impact. Ce processus fondamental intervient dans de nombreux domaines. Il est en particulier à l'origine du mécanisme d'avalanche électronique qui serait responsable du claquage optique. Cependant, il reste une incertitude concernant le rôle de l'avalanche électronique : est-ce le mécanisme prédominant dans le claquage optique? Qualitativement les modèles décrivant l'interaction [Du (1994), Lenzner (1998), Tien (1999), Quéré (2001)] considèrent qu'à faible intensité laser les collisions électron/phonon sont suffisantes pour compenser le gain d'énergie par absorption de photons. Au delà d'une certaine intensité les taux de collisions électron/photon/phonon deviennent plus importants que les taux électron/phonon : l'énergie des électrons va donc s'accroître et pouvoir dépasser le seuil d'ionisation par impact. L'évolution temporelle de la densité à partir de ce moment va être régie par une loi du type :

$$\frac{dN(t)}{dt} = \beta [I(t')] \cdot N(t) \Rightarrow N(t) = N_0 \cdot \exp\left(\int_0^t \beta [I(t')] dt'\right) \quad (3.1)$$

où  $\beta$  est le taux d'avalanche dépendant de l'intensité laser. La population va donc croître exponentiellement et dans le cas extrême aboutir à l'ablation du matériau. Ce taux d'avalanche dépend donc clairement de la probabilité qu'un électron a d'atteindre l'énergie seuil d'ionisation par impact (notée  $E_s$  par la suite le 0 correspondant au



bas de la bande de conduction) et du taux d'ionisation par impact (noté  $W_{iip}$ ). La compréhension du claquage optique, et plus généralement de la relaxation électronique, passe donc par une étude détaillée de l'ionisation par impact.

### 3.2.1 Photoconductivité transitoire

La technique de photoconduction (notée PC par la suite) est depuis longtemps utilisée pour l'étude des semi-conducteurs et isolants (détermination des niveaux électroniques, des niveaux de pièges, de la mobilité des porteurs de charge (électrons et trous). Le principe général est d'utiliser une source de rayonnement capable d'exciter des électrons dans la bande de conduction dont on va mesurer certaines propriétés (densité, mobilité) au moyen du courant induit par ces charges libres. Il existe de nombreuses configurations pour ce genre d'expériences mais dans tous les cas un contact électrique doit être établi entre l'échantillon et le circuit de mesure. Il faut donc déposer une couche de métal sur l'échantillon isolant. Ce dépôt va induire des effets parasites (problèmes d'injection des charges à l'interface dépôt/échantillon) et constitue l'un des principaux inconvénients de la technique de photoconduction. De nombreuses études ont été menées [Mort (1976)] pour modéliser ce processus mais l'interprétation de ce type d'expériences reste difficile. Ce problème de contact peut être évité si au lieu d'observer le courant de conduction on mesure le courant de polarisation induit par une excitation transitoire, par exemple une impulsion laser. Dans ce cas les électrodes n'ont pas besoin d'être en contact avec l'échantillon, on élimine de plus les problèmes de courant d'obscurité. Cette technique permet d'accéder de façon simple et non ambiguë au nombre de porteurs excités. Le nombre de porteurs excités par impulsion est relié à l'amplitude de la tension mesurée,  $U_{PC}$ , par la relation :

$$\boxed{U_{PC} = \alpha (n_e \mu_e + n_h \mu_h)} \quad (3.2)$$

où  $\alpha$  est une constante dépendant des paramètres expérimentaux (on se reportera à l'annexe B pour la démonstration de cette formule et son expression exacte) et  $n_e$  ( $n_h$ ) et  $\mu_e$  ( $\mu_h$ ) le nombre et la mobilité des électrons (des trous).

La formule 3.2 montre qu'il est possible de mesurer directement le nombre de porteurs créés dans la bande de conduction. Nous allons donc utiliser cette technique pour étudier les processus de desexcitation. En effet, l'ionisation par impact a pour effet la création de porteurs secondaires dans la bande de conduction. Le nombre d'électrons

secondaires créés est bien sûr dépendant du taux  $W_{iip}$ . L'idée de base des expériences est donc de faire varier l'énergie des photons incidents et de mesurer le signal de PC obtenu. Par une procédure de normalisation le nombre de porteurs excités pour un nombre de photons absorbés donné est ensuite déduit ce qui donne accès de façon indirecte à la variation de  $W_{iip}$  et doit permettre d'observer le passage par  $E_s$ . Dans le cas du diamant l'énergie de la bande interdite est de 5,5 eV, si on considère que  $E_s=11$  eV, il faut travailler avec des énergies d'excitation de quelques dizaines d'eV qui est typiquement la gamme d'énergie accessible avec la génération d'harmoniques d'ordres élevés.

### 3.2.2 Montage expérimental

Les expériences se sont déroulées sur le laser LUCA (Laser Ultra-Court Accordable) du CEA-Saclay. Ce système délivre des impulsions infra-rouge (800 nm) avec une énergie maximale de 60 mJ par impulsion et une durée d'impulsion de 40 fs. La fréquence de répétition étant de 20 Hz (voir annexe D pour plus de détails).

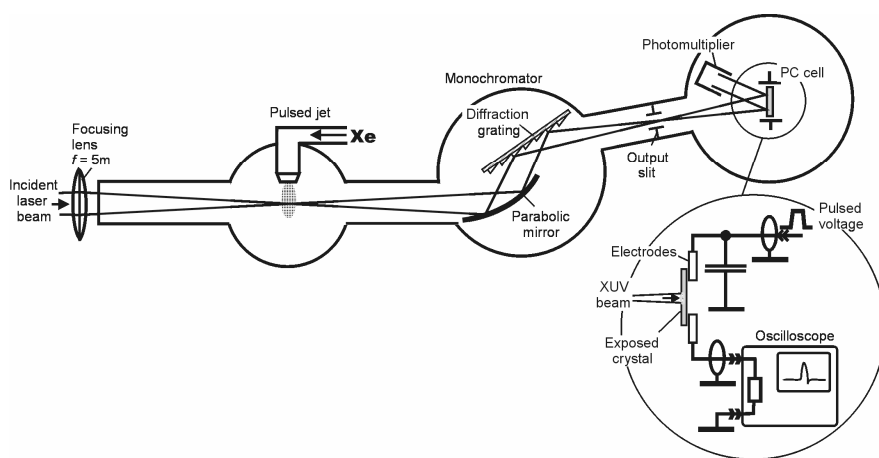


FIG. 3.6 – Schéma du montage de l'expérience de photoconduction

La photoconductivité est une expérience tir à tir, le paramètre important étant le nombre de photons par impulsion. La limite basse pour obtenir un signal détectable étant de quelques  $10^7$  porteurs, il faut générer un nombre de photons permettant d'obtenir un nombre équivalent de photons sur cible en tenant compte de la réflectivité des optiques entre le point de génération et la cible. L'utilisation d'un montage dit "grand

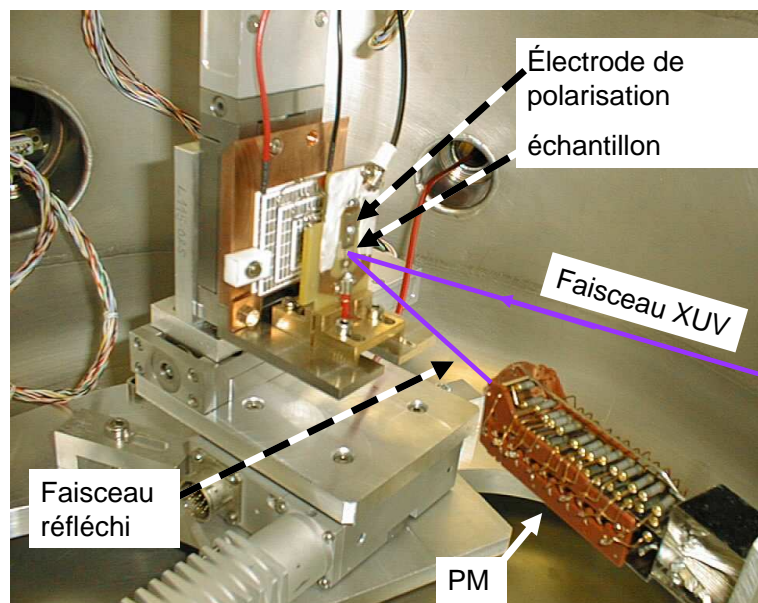


FIG. 3.7 – Cellule de photoconductivité + PM

volume" permet de générer un nombre important de photons (jusqu'à  $10^{10}$  pour l'harmonique 15 [Hergott (2002)]) par tir. Il s'agit en fait d'utiliser le maximum d'énergie laser grâce à une optique de grande focale (une lentille de 5 m dans notre cas) afin d'augmenter le volume d'interaction.

Le montage est constitué de 3 enceintes maintenues sous vide secondaire.

1. la première enceinte comporte le montage de génération d'harmonique. Il s'agit d'un jet de gaz pulsé synchronisé avec le laser. Le jet étant situé au foyer de la lentille de 5m, la propagation se fait sous vide afin d'éviter toute distorsion des impulsions.
2. dans la seconde enceinte est situé le système de sélection et de focalisation des harmoniques. Il s'agit d'un réseau et un miroir torroïdal similaire à ceux utilisés pour les expériences de photoémission. L'étirement temporel est plus important (les impulsions font 3 à 4 picosecondes suivant l'harmonique), le réseau utilisé étant plus dispersif. De plus, il faut tenir compte de la tenue au flux de ces optiques. Le miroir ayant une longueur focale de 1 m, il doit être situé à cette distance de la zone de génération (i.e. du point focal de la lentille de 5 m). Nous avons donc limité l'énergie par impulsion à 25 mJ.
3. La troisième enceinte contient le montage PC proprement dit : la cellule PC et le photomultiplicateur (quelque fois désigné "PM" par la suite). L'échantillon est

polarisé par un créneau de haute tension de 1,5 kV d'amplitude et de 50  $\mu$ s de durée, synchrone avec l'impulsion laser. Le signal de PC est ensuite acquis via un oscilloscope 2 GHz.

L'expérience consistant à mesurer le nombre de porteurs créés en fonction du nombre de photons incidents, il nous faut une mesure d'énergie. Pour ce faire l'échantillon est légèrement "tilté" et la partie du faisceau réfléchi est mesurée par le photomultiplicateur. La mesure simultanée des signaux de PC et du PM (on prend la valeur pic de chaque signal) permet de mesurer la dépendance PC [nombre de photons]. Le signal typique de PC est présenté sur la figure 3.8.

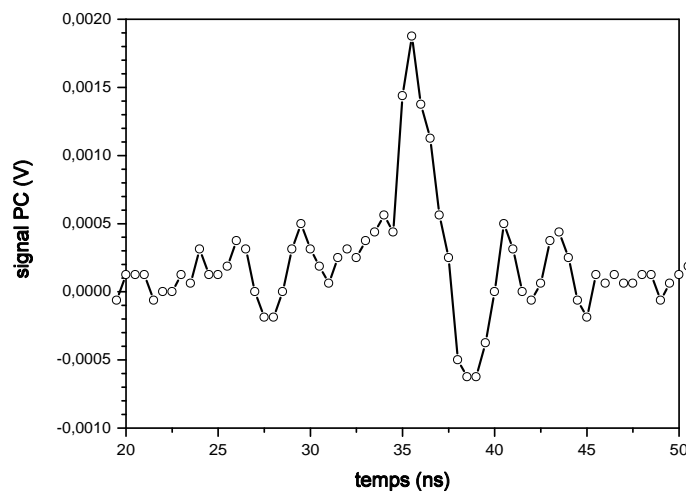


FIG. 3.8 – Signal typique de photoconductivité mesuré

### 3.2.3 Résultats expérimentaux

Les mesures ont été réalisées sur deux types de diamant : diamant synthétique CVD et diamant naturel type IIa. Les courbes présentées sur les figures 3.9 et 3.10 sont les dépendances typiques mesurées dans le cas du diamant naturel et du diamant CVD. Elles représentent  $U_{PC}$  en fonction de l'amplitude du signal du PM (désignée  $U_{PM}$  par la suite), qui est lui-même proportionnel au nombre de photons incidents. Les résultats sont présentés en échelle log-log afin de montrer la dépendance quasi linéaire pour toutes les harmoniques.

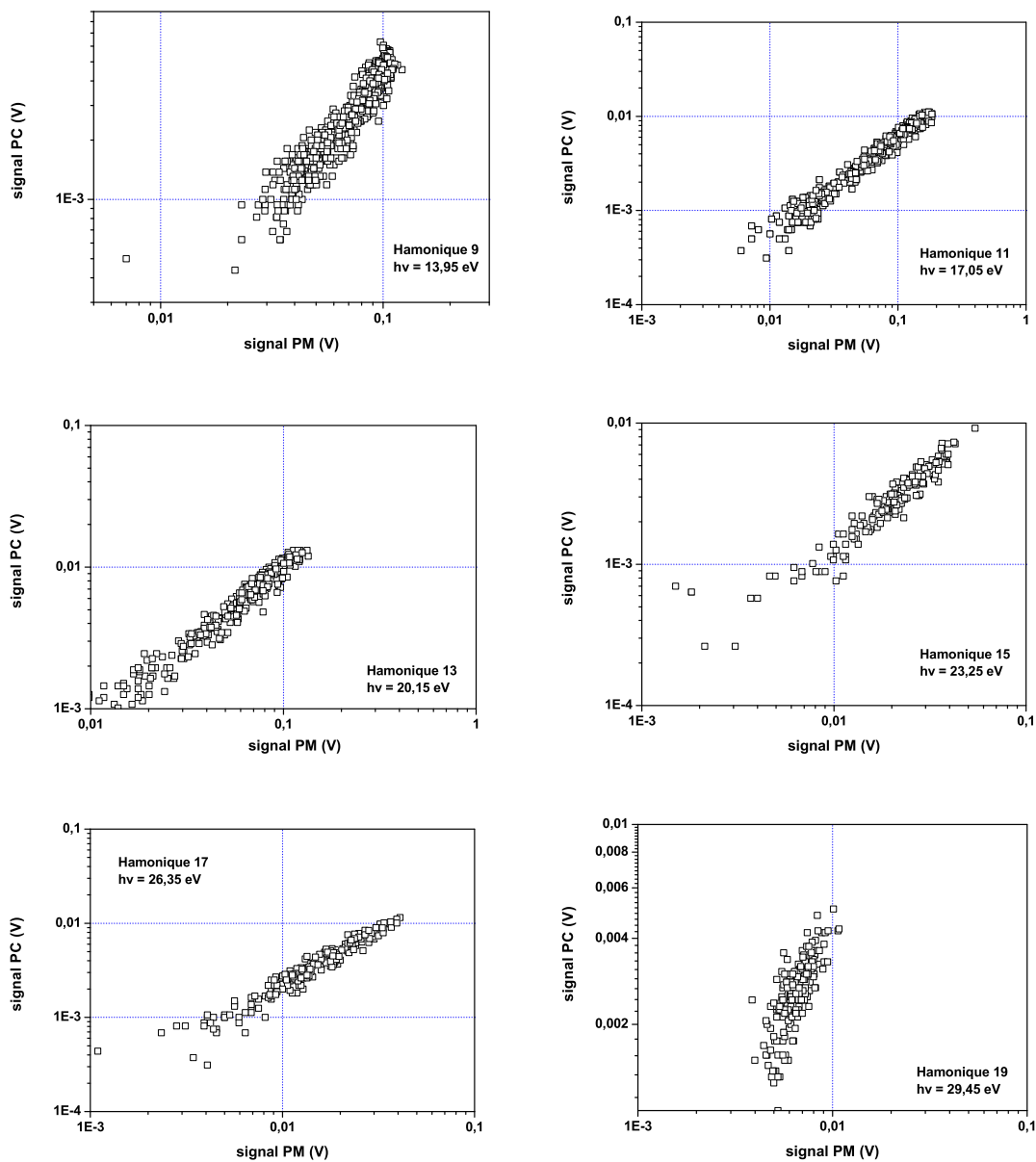


FIG. 3.9 – Signal de photoconductivité fonction de l'énergie par impulsion XUV pour les harmoniques 9 à 19. Échantillon : Diamant naturel IIa

### 3.2 Etude des processus de relaxation par photoconductivité transitoire

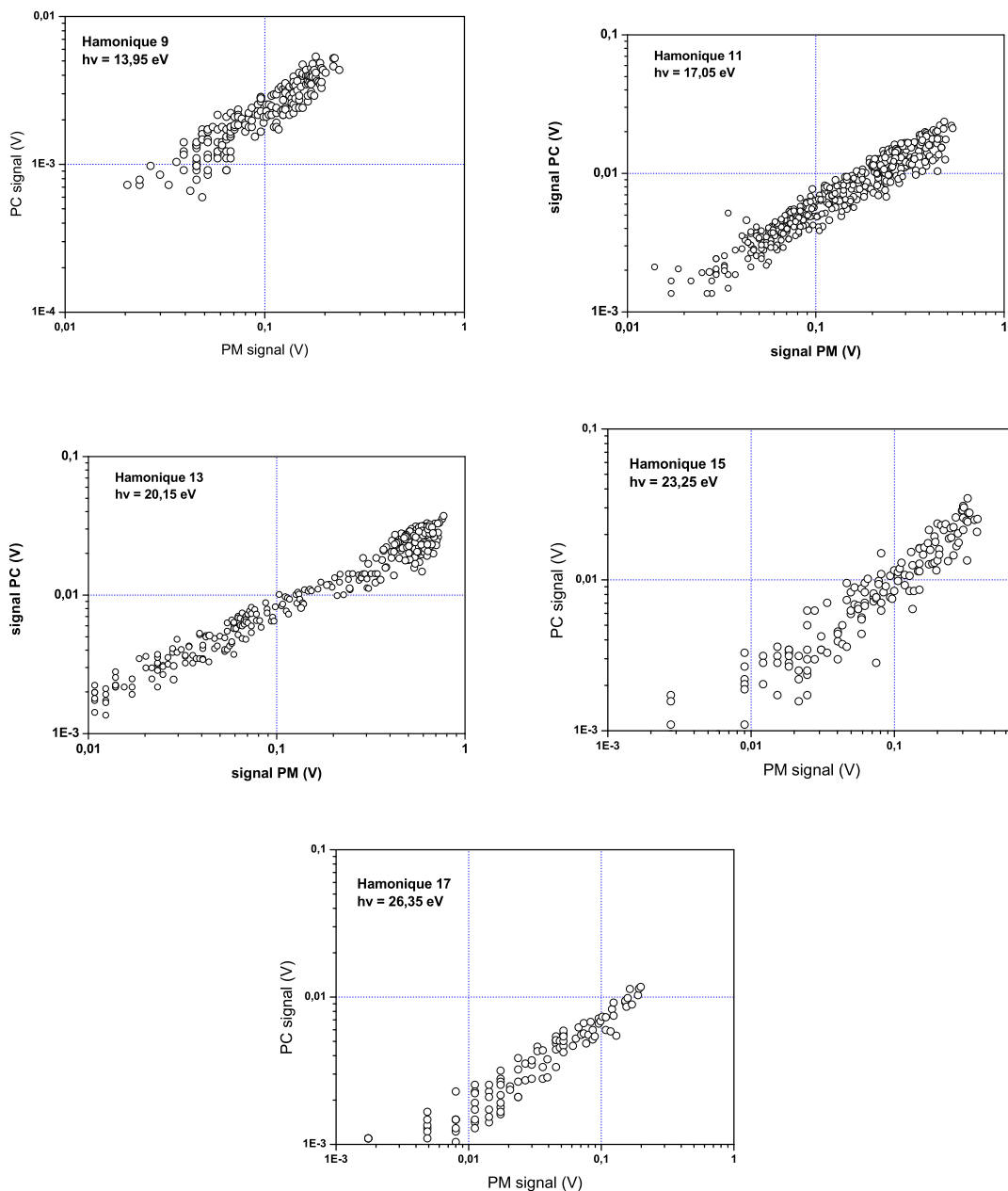


FIG. 3.10 – Signal de photoconductivité fonction de l'énergie par impulsion XUV pour les harmoniques 9 à 17. Diamant CVD

La dispersion des données (plusieurs valeurs de  $U_{PC}$  pour 1 valeur de  $U_{PM}$ ) est due aux processus d'écrantage du champ électrique appliqué par les porteurs piégés. En effet les porteurs créés peuvent, lors de leur relaxation, se localiser et rester piégés dans la zone d'impact laser. L'accumulation des charges piégées va conduire à l'apparition d'un champ électrique interne qui écrante partiellement le champ appliqué. Dans certains matériaux où le piégeage est très important,  $\text{SiO}_2$  par exemple, le champ interne annule le champ externe empêchant toutes mesures après quelques tirs. Pour les matériaux où le piégeage est faible en travaillant à faible taux de répétition (1 Hz), on laisse les électrons se dépiéger minimisant leur effet. Néanmoins il reste toujours une certaine densité de porteurs piégés induisant une variation statistique de l'amplitude du signal de PC.

Avant toute interprétation des données, il faut nous assurer de l'origine du signal. En

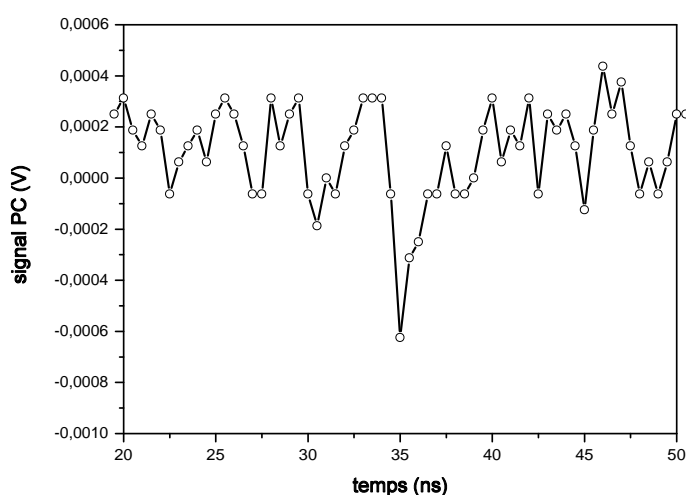


FIG. 3.11 – Signal PC induit par le champ interne engendré par les charges piégées

effet, la configuration de la cellule de photoconductivité fait qu'il est théoriquement possible de mesurer les électrons émis à la surface, qui représentent une grande proportion des électrons excités. Ceux-ci une fois émis peuvent être déviés par le champ électrique statique appliqué et rejoindre l'anode créant ainsi un courant de conduction. Ces électrons quittant le matériaux ne peuvent participer à la création d'électrons secondaires et peuvent donc fausser les résultats. Afin de s'assurer que nous observons bien un signal induit par les charges dans le matériau nous avons réalisé le test suivant :

comme nous l'avons dit précédemment un champ électrique interne peut se créer dû au piégeage des charges conduisant à la disparition du signal de PC. Dans un matériau comme le diamant où le piégeage est faible pour observer cet effet, il est nécessaire de travailler à 20 Hz (les courbes 3.9, 3.10 sont acquises à 1Hz). Lorsque le signal PC est annulé cela correspond donc au cas  $\vec{E}_{ext} = -\vec{E}_{int}$ . Si l'on coupe le champ externe, un signal de PC de polarité inverse doit apparaître sous l'effet du champ interne persistant. Le champ électrique étant réellement interne le signal observé ne peut être induit que par des charges restées dans l'échantillon. Nous avons bien observé cet effet comme le montre la figure 3.11 où un pic de tension négatif apparaît à un instant similaire à celui observé dans les conditions normales d'expérience, i.e. signal de PC positif (cf. fig. 3.8)

### 3.2.4 Interprétation des résultats

En appliquant la procédure décrite en annexe B il est possible de tracer une courbe représentant le nombre d'électrons excités dans la bande de conduction pour un même nombre de photons absorbés. Les dépendances sont présentées sur les figures 3.12 pour le diamant CVD et 3.13 pour le diamant naturel. Pour chaque échantillon nous avons testé différents paramètres (coefficient de réflexion) il est notable que même si les points diffèrent, l'évolution est la même quels que soient les paramètres. De plus la tendance est similaire pour les deux échantillons. Dans la gamme 14-20 eV (harmoniques 9 à 13) le signal de photoconductivité augmente, le signal étant multiplié d'un facteur 2 à 3. Pour les harmoniques d'ordre supérieur, 15 à 19 ( $h\nu = 23$  à 30 eV) le signal diminue dans le cas du CVD ou sature dans le cas du diamant naturel. Il faut noter que le signal obtenu pour l'harmonique 19 est à considérer avec prudence. La courbe de la figure 3.9 montre en effet que peu de points ont été obtenus, on est à la limite de détection. Le point obtenu est donc discutable.

Cette saturation va à l'encontre du comportement attendu. En effet, un électron injecté dans la bande de conduction avec une énergie égale à  $E_s$  peut créer 1 électron secondaire par ionisation par impact. Si maintenant l'électron est injecté avec une énergie égale à  $2 \cdot E_s$  : deux ionisations par impact sont possibles ainsi de suite comme le montre la figure 3.14 où est reporté sur l'axe de gauche le nombre de porteurs secondaires maximum excités en fonction de l'ordre de l'harmonique. Avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents, le nombre d'électrons secondaires devrait donc croître, et se traduire par une croissance du signal de photoconductivité.



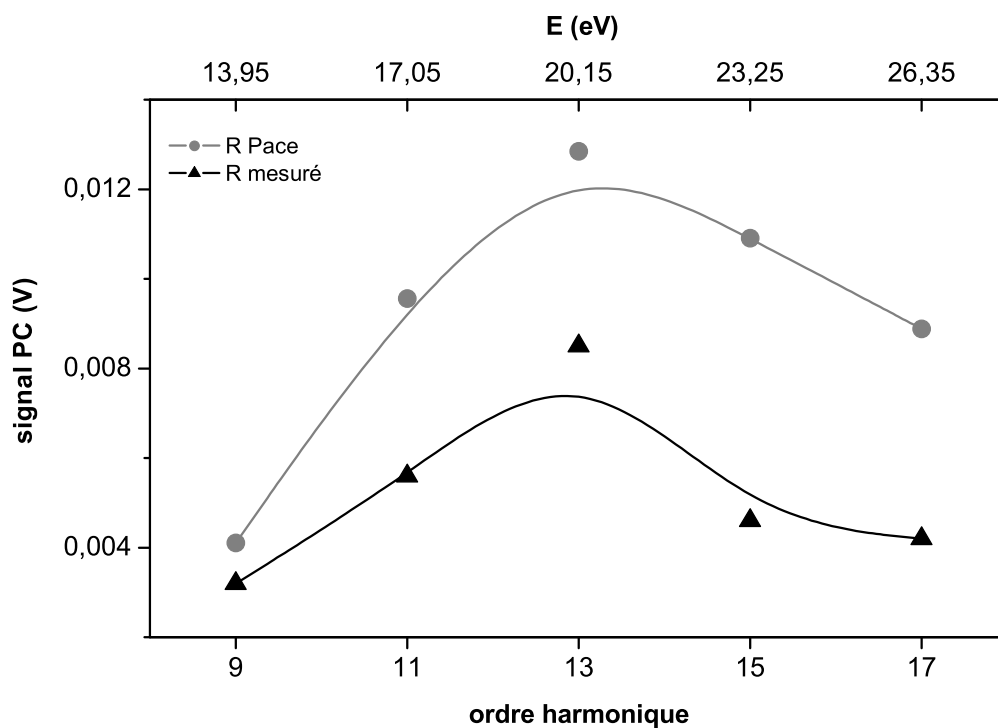


FIG. 3.12 – Evolution du nombre d'électrons créés pour un nombre de photons incidents identique pour chaque harmonique. Deux valeurs de la réflectivité ont été utilisées pour le normalisation. Échantillon : diamant CVD

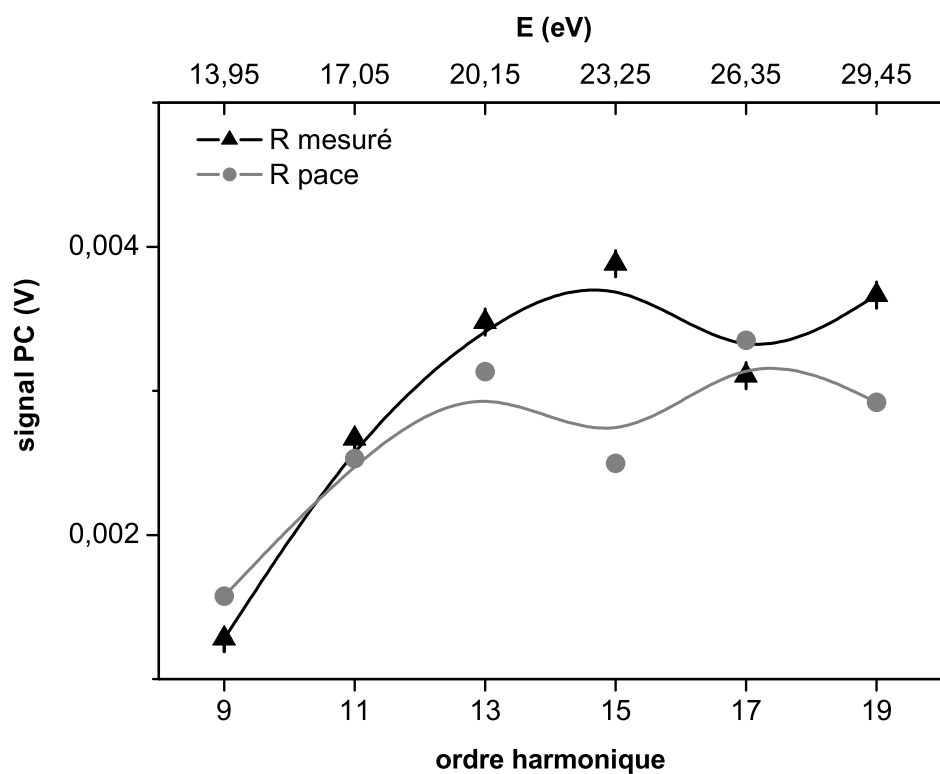


FIG. 3.13 – Evolution du nombre d'électrons créés pour un nombre de photons incidents identique pour chaque harmonique. Deux valeurs de la réflectivité ont été utilisés pour le normalisation. Échantillon : Diamant naturel

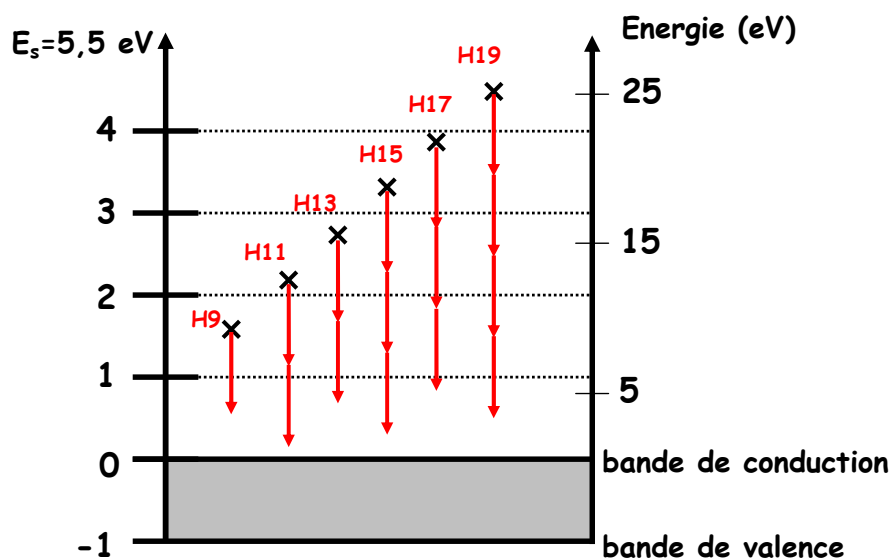


FIG. 3.14 – Nombres électrons excités (axe de gauche) pour l'absorption d'un photon pour les harmoniques de 9 à 19

Nos résultats expérimentaux sont donc surprenants : ils laissent penser que l'efficacité de l'ionisation par impact diminue avec l'énergie des électrons au-delà de 20 eV. A partir des ces observations nous pouvons formuler les hypothèses suivantes :

- l'augmentation du signal de PC pour les harmoniques 9 à 13 est en bon accord avec le fait que le nombre de porteurs secondaires doit aussi augmenter avec l'énergie des électrons primaires. Pour les photons de l'harmonique 9 à 11 le signal devrait être multiplié par deux ce qui est a peu près le cas. Le rapport entre les signaux des harmoniques 11 et 13 est d'environ 1,5 , ce qui est plus important que la valeur attendue.
- concernant la diminution/saturation du signal pour des photons d'énergie supérieure à 20 eV la première hypothèse est une augmentation du rendement de photoémission. En effet le rayonnement correspondant à une énergie de photons comprise entre 14 et 30 eV a une longueur de pénétration augmentant de 3 à 8 nm [Bandis (1995)]. Tous les électrons détectés proviennent donc d'un volume très restreint et proche de la surface. Le nombre total de porteurs excités est la somme de  $N_{PE}$ , le nombre de porteurs photoémis et de  $N_{PC}$ , le nombre de porteurs participant au signal de photoconduction. La longueur d'absorption variant avec la longueur d'onde le rapport  $N_{PC}/N_{PE}$  doit aussi varier. Il nous faut donc tester que la saturation observée n'est pas due à une augmentation de l'efficacité

du processus de photoémission. Nous avons donc effectué des mesures de photoémission sur l'échantillon de diamant naturel. Les spectres obtenus mesurent l'évolution du rendement de photoémission en fonction de l'énergie des photons incidents. Ce rendement est présenté sur la figure 3.15, on a bien sûr tenu compte des conditions expérimentales (coefficient de réflexion, intensité des harmoniques) pour normaliser le résultat. Il est très clair sur cette figure que le rendement di-

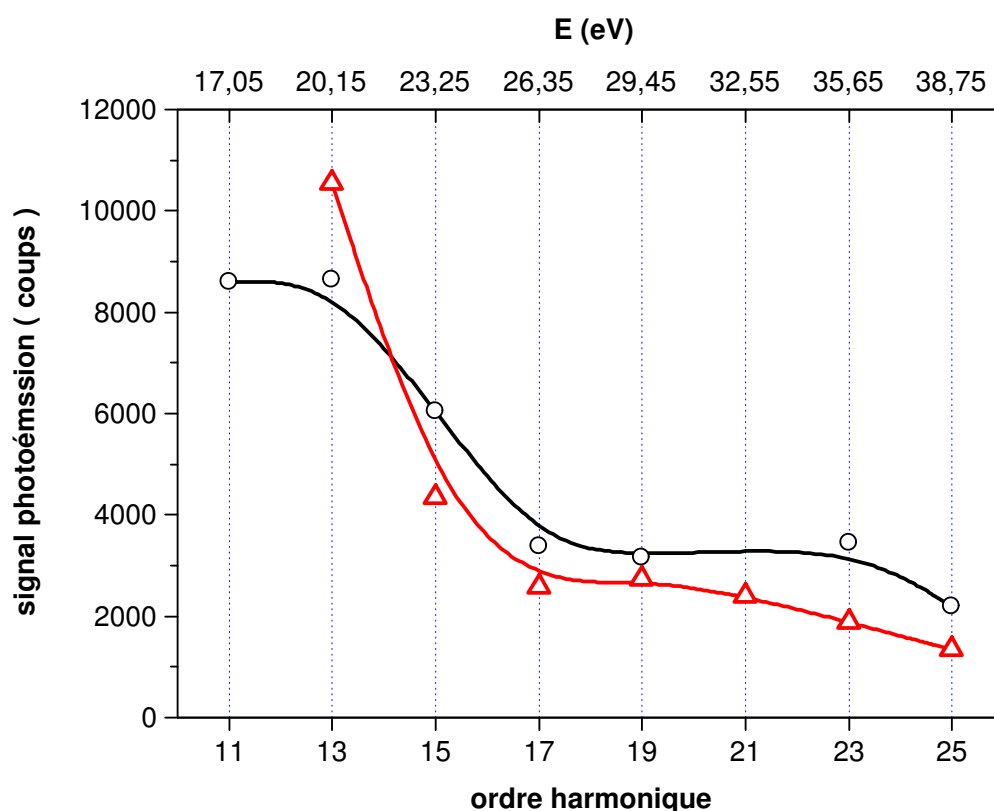


FIG. 3.15 – Rendement de photoémission du diamant naturel en fonction de l'ordre des harmoniques. Les deux courbes correspondent à deux séries de mesures différentes

minue, d'où l'on peut conclure que la photoémission ne devient pas plus efficace lorsque l'énergie des photons augmente. La saturation du signal de PC n'est donc pas imputable à la photoémission.

- le fait que la longueur d'absorption augmente peut aussi jouer sur la conduction. En effet, il a été démontré que le diamant possédait des propriétés de conduc-

tion de surface anormalement élevées dues à l'accumulation de trous en surface. Ce processus est généralement observé lorsque de l'hydrogène se trouve déposé en surface, le contact avec l'air ambiant étant suffisant pour générer ce dépôt. Deux principaux modèles ont été développés [Maier (2000), Takeuchi (2003)] afin de rendre compte de cette propriété. Cette couche de porteurs conduit de plus à un processus de distorsion des bandes électroniques. Le schéma exact des bandes reste pour le moment mal connu, mais il est certain qu'une modification des conditions de multiplication en résulte. La longueur de pénétration augmentant avec l'énergie des photons l'influence de la conduction en surface doit donc diminuer. Il est cependant très difficile de tester expérimentalement cette hypothèse et de quantifier l'influence de la conductivité de surface sur le résultat de nos expériences.

- la saturation peut aussi être due à l'apparition d'un mécanisme de relaxation alternatif qui n'induit pas d'électrons secondaires. Comme la densité électronique est importante du fait de la faible longueur de pénétration du rayonnement, on peut penser à un mécanisme collectif du type plasmon. Nous avons exploré cette hypothèse (cf. annexe E et [Gaudin (2005)]) expérimentalement. Il semble que ce mécanisme ne soit efficace que pour des électrons ayant une énergie cinétique de plus de 30 eV. il faut donc rejeter l'hypothèse des plasmons.

Un autre mécanisme de relaxation envisageable est la création de défauts de type lacune, par éjection d'un atome de carbone hors de son site normal dans le réseau. Il a été montré que l'énergie seuil pour ce type de collision était de 35 eV [Bourgouin (1976)] ce qui est une fois de plus au-dessus des énergies atteintes lors de nos expériences. Il faut donc rejeter l'hypothèse d'un mécanisme alternatif dans la gamme d'énergie qui nous occupe.

- Les résultats obtenus sont similaires dans les deux cas du diamant synthétique et du diamant naturel. Ces résultats sont donc spécifiques au diamant et à sa structure électronique. La structure électronique joue un rôle d'autant plus important que notre mode d'excitation se fait par transitions directes entre la bande de valence et la bande de conduction. Pour essayer de comprendre l'influence de la structure électronique, nous avons adapté le code de simulation Monte-Carlo au cas du diamant. Les résultats obtenus sont décrits dans le paragraphe suivant.

### 3.2.5 Modélisation de l'excitation d'électrons secondaires par code Monte-Carlo

#### 3.2.5.1 Présentation du modèle

Ces simulations ont pour but de calculer le nombre de porteurs secondaires créés par ionisation par impact. Pour cela la relaxation d'un électron, au préalable excité dans la bande de conduction à une énergie  $E$ , est simulée. Les composantes du vecteur d'onde  $\vec{k}$  sont choisies aléatoirement de façon à vérifier  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ . La bande de conduction est donc considérée comme parabolique et isotrope. L'électron évolue ensuite sous l'effet des différentes collisions dont les taux calculés au chapitre 1 sont récapitulés sur la figure 3.16. Les processus collisionnels pris en compte sont :

- interaction avec les phonons optiques
- interaction avec les phonons acoustiques
- ionisation par impact

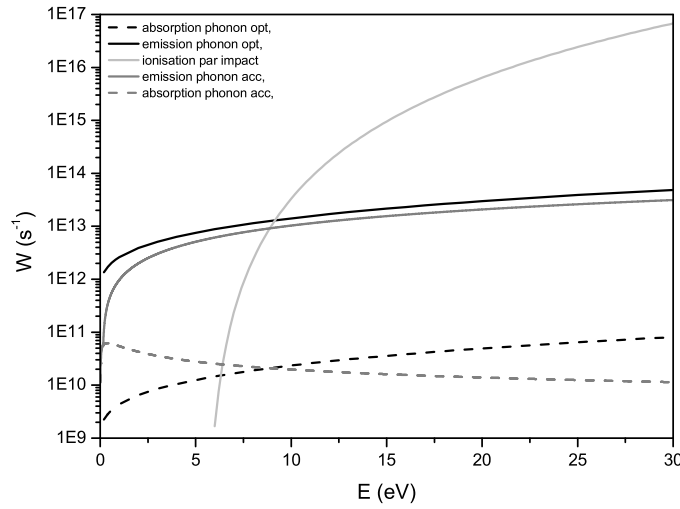


FIG. 3.16 – Taux de collision dans le diamant

Chaque type de collision effectuée est comptabilisé pour chaque électron, les simulations portant typiquement sur  $10^4$  électrons. Le nombre d'ionisations par impact donne donc le nombre d'électrons secondaires créés. Pour un électron la simulation s'arrête lorsque l'énergie de l'électron est inférieure à  $E_s$  et qu'il ne peut donc plus exciter d'autres électrons.

### 3.2.5.2 Résultats

La première expérience consiste à simuler l'évolution d'un électron qui n'est soumis qu'à un seul type de collision : l'ionisation par impact. Pour ce type de simulation les électrons sont tous "injectés" avec la même énergie  $E=h\nu-E_g$  ( $h\nu$  étant l'énergie d'un photon de l'harmonique utilisée et  $E_g$  la largeur de la bande interdite). La courbe 3.17 présente le résultat d'une telle situation, on retrouve bien les conditions de multiplication attendues (celles du graphe 3.14). Lorsque la même expérience est effectuée en prenant en compte les interactions électron/phonon le principal résultat est que pour les harmoniques 11, 15 et 19 le nombre d'électrons générés passe de 2 à 1, de 3 à 2 et de 4 à 3. L'explication s'obtient en observant la courbe des taux de collision (fig. 3.16). En effet pour une énergie inférieure à 9 eV les interactions électron/phonon deviennent plus probables que l'ionisation par impact. Donc dans la gamme d'énergie [5.5 eV, 9 eV] c'est la relaxation par émission de phonons qui domine, celle-ci étant particulièrement efficace, les phonons ayant une énergie de 160, 140 et 120 meV. Pour l'harmonique 11 un électron ayant subi une ionisation par impact quasi instantanément après son excitation a une énergie de 6,05 eV. A cette énergie le taux d'ionisation par impact est de environ  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ , celui des phonons est de deux ordres de grandeur supérieur. L'ionisation par impact reste cependant possible mais rare d'où un nombre d'électrons secondaires créés légèrement supérieur à 1. Le raisonnement est le même pour les harmoniques 15 et 19. Pour l'harmonique 15 après deux ionisations par impact l'électron primaire a une énergie de 6,75 eV. Pour l'harmonique 19 après trois ionisations l'électron primaire a une énergie de 7,45 eV.

Revenons maintenant aux résultats expérimentaux (fig. 3.12 et 3.13). Si les conditions de multiplication étaient celles décrites par la courbe 1, le signal pour les harmoniques 11 et 13 devrait être du même ordre de grandeur. Les courbes expérimentales, aussi bien pour le diamant naturel que pour le diamant CVD, montrent clairement que le signal de l'harmonique 11 est inférieur à celui de l'harmonique 13 comme dans le cas de la courbe 2 de la figure 3.17 des simulations. L'action des interactions électrons/phonons semble donc être vérifiée expérimentalement. Cependant le cas des harmoniques 15 et 19 est difficile à expliquer en terme d'interaction phononique. Les simulations, dans cette configuration ne reproduisent pas la diminution (où même la saturation du signal) observée expérimentalement.

Pour expliquer ce phénomène il faut prendre en compte un autre élément. Les simulations précédentes "injectaient" tous les électrons à la même énergie  $E=h\nu-E_g$ ,

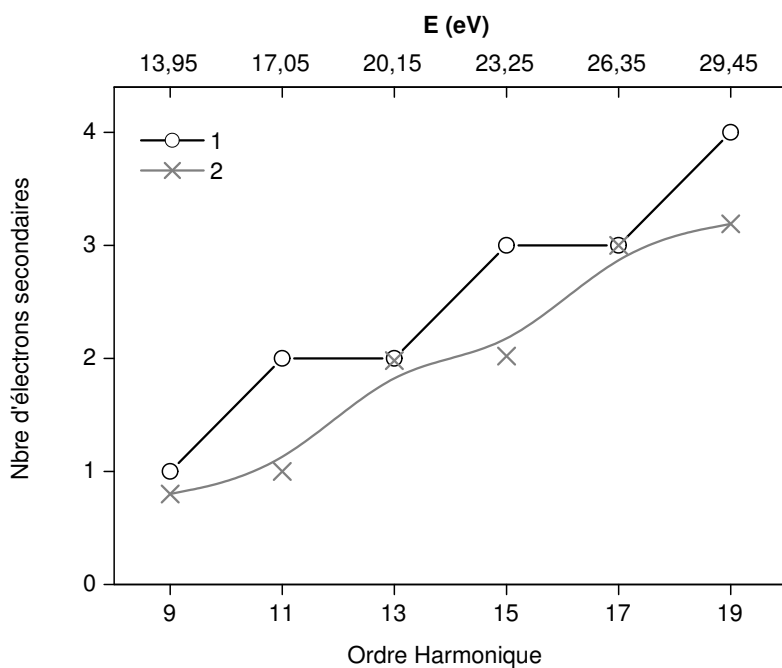


FIG. 3.17 – Electrons secondaires créés en fonction de l'harmonique utilisée en utilisant la simulation Monte Carlo.

La courbe "1" est obtenue lorsque l'électron n'est soumis qu'à l'ionisation par impact. La courbe "2" est obtenue lorsque les interactions électron/phonon sont prises en compte.



ce qui revient à considérer que tous les électrons excités le sont à partir du haut de la bande de valence. La réalité est différente, la bande de valence du diamant a une largeur en énergie d'environ 23 eV et les électrons peuvent être excités à partir d'un état initial quelconque de la bande de valence. Il faut donc prendre comme condition initiale des simulations une population d'électrons ayant une distribution en énergie qui est une fonction de la structure de bande. Le nombre d'électrons excités avec une énergie  $E_f$  pour des photons d'énergie  $h\nu$  s'écrit :

$$N(E_f, h\nu) \propto \int M_{if}(\vec{k}) \cdot \delta \left[ E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - h\nu \right] \cdot d^3\vec{k} \quad (3.3)$$

où les indices  $i$  et  $f$  désignent les états initial et final dans la structure électronique et  $M_{if}$  l'élément de matrice pour la transition directe pour un vecteur  $\vec{k}$ . Le résultat d'un tel calcul n'est pour le moment pas disponible. Le résultat peut cependant s'approximer en considérant  $M_{if}$  comme constant et en prenant :

$$N(E_f, h\nu) \propto M \cdot \rho_{BV}(E_c - h\nu) \cdot \rho_{BC}(E_c) \quad (3.4)$$

où  $\rho_{BV}$  ( $\rho_{BC}$ ) est la densité d'état dans la bande de valence (de conduction). Cette formulation revient en fait à s'affranchir de la loi de conservation de  $\vec{k}$  pour une transition directe. La densité d'état dans la bande de valence est connue et l'accord entre les différents calculs est relativement bon, on utilisera les valeurs issues de [Pan (1995)]. La situation est plus problématique pour la bande de conduction où les différents calculs donnent des résultats assez différents comme remarqué dans l'introduction de ce chapitre. Le calcul de la densité d'état correspondant au calcul LDA effectué au LSI n'est malheureusement pas encore disponible. Dans tous les cas les calculs issus de la littérature ne vont jamais au delà de la première bande de conduction soit environ 10 eV au dessus du bas de la bande de conduction. Il nous faut donc la aussi utiliser une approximation : la densité est considérée comme constante avec une bande interdite de largeur variable entre 0 et 5 eV notée  $\Delta E_{BI2}$  sur la figure 3.18. On fait aussi varier la largeur de la 1<sup>re</sup> bande de conduction (valeur notée  $\Delta E_{BC1}$ ). Cela revient en fait à ne prendre en compte que la deuxième bande interdite comme caractéristique de la densité d'état de la bande de conduction.

Lors de la simulation l'énergie initiale des électrons est donc choisie de façon aléatoire la densité de probabilité étant égale au produit des deux densités d'état définies précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.19. La figure (a) montre l'effet des variations de  $\Delta E_{BI2}$ , la figure (b) les variations de  $\Delta E_{BC1}$  entre 9 et

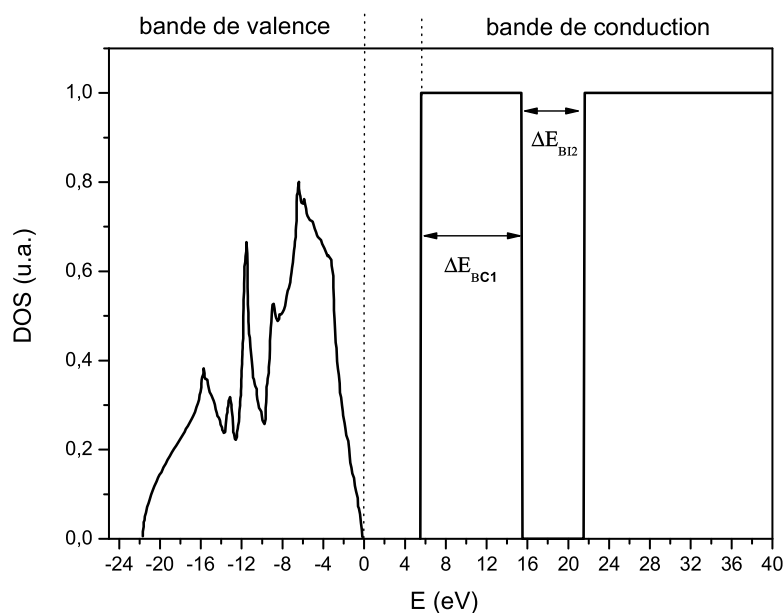
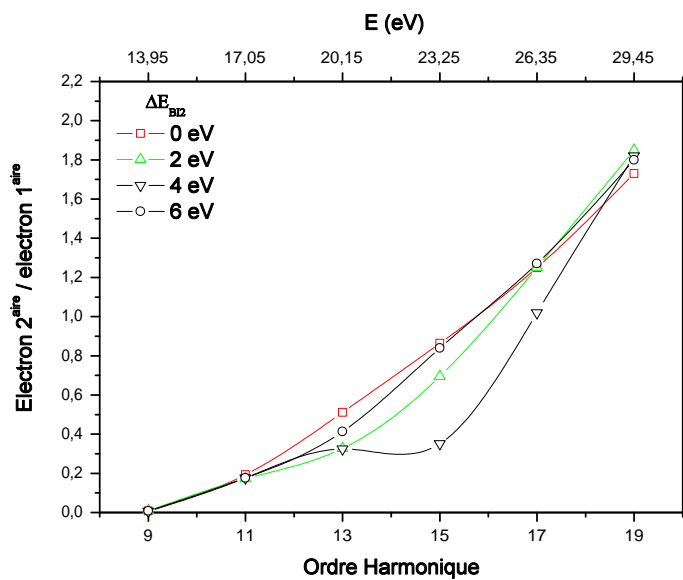


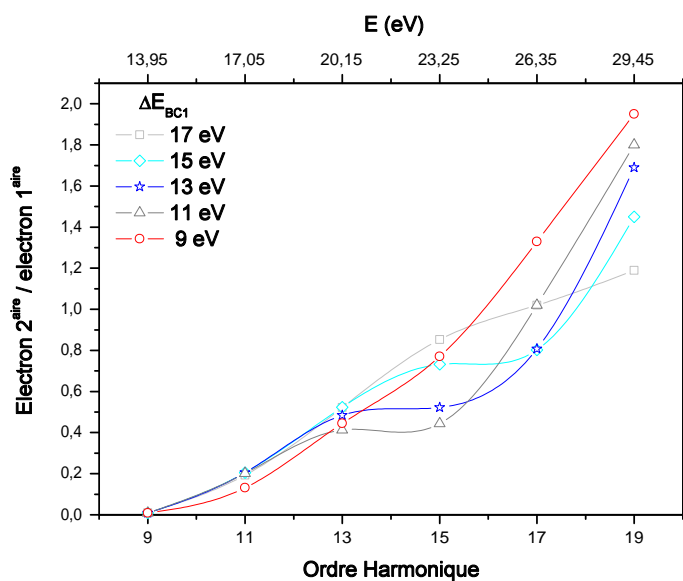
FIG. 3.18 – Densité d'état du diamant utilisé pour les simulation MC

17 eV. En comparant ces résultats avec la figure 3.17 et les résultats expérimentaux on constate que :

- la première remarque évidente provient du résultat obtenu lorsque  $\Delta E_{BI2} = 0$  eV. Seule intervient ici l'influence de la densité d'état de la bande de valence. Par rapport à la figure 3.17 le nombre d'électrons secondaires est moins important : deux électrons au maximum pour  $h\nu = 29,45$  eV, et il y a a peu près un facteur 2 entre les résultats des deux series. Ce qui confirme l'influence de la densité d'état et montre que le raisonnement simpliste qui tend à prendre comme énergie d'excitation la valeur  $h\nu - E_g$  est faux.
- la figure (b) montre qu'il faut que  $\Delta E_{BI2} = 6$  eV pour bien observer un phénomène de saturation entre les harmoniques 13 et 15 et une diminution pour l'harmonique 17. C'est une conséquence du fait que les électrons qui sont excités le plus haut dans la bande de conduction proviennent de la large structure comprise entre -3 et -8 eV dans la bande de valence. Lorsque la transition devient impossible du fait de l'existence de la 2<sup>nd</sup>e bande interdite les électrons sont alors excités sur des niveaux plus bas dans la bande conduction. Pour que ce mécanisme joue il faut cependant que  $\Delta E_{BI2} \geq 6$  eV.



(a)



(b)

FIG. 3.19 – Nombre d'électrons  $2^{\text{aires}}$  générés par électron excité

- Le position de cette seconde bande donne un effet maximal lorsque  $\Delta E_{BC1}$  est compris entre 11 et 13 eV. Là encore on observe l'influence de la structure de la bande de valence. L'effet est maximal ici car le centre de la structure correspond au centre de la bande interdite pour des énergies de photons correspondant aux harmoniques 13, 15 et en une moindre mesure 17.

La conclusion des ces simulations est que l'influence d'une seconde bande interdite sur le processus de multiplication électronique est non négligeable. Il porte surtout sur les excitations des électrons des bandes dans les directions XW et LW. La structure de bande LDA prévoit dans ces directions une largeur  $\Delta E_{BI2}$  variant de 8 (au point W) à 4 eV et  $\Delta E_{BC1}$  allant de 5 (point W) à 9 eV (point X). Dans le cas d'une excitation directe l'influence de la conservation de  $\vec{k}$  joue donc un rôle important car elle détermine les états finaux autorisés et donc les paramètres exacts de la bande interdite. Les paramètres  $\Delta E_{BI2}$  et  $\Delta E_{BC1}$  variant pour chaque énergie de photon.

Les expériences ont donc clairement montré que la génération d'électrons secondaires diminuait lorsque l'on atteignait des photons d'une énergie supérieure à 20 eV. Les simulations de relaxation avec le code Monte Carlo montrent d'une part l'influence de la relaxation par les phonons qui concurrence l'ionisation par impact pour des électrons d'énergies jusqu'à environ 10 eV. D'autre part, l'influence non négligeable de la structure électronique qui conditionne les processus d'excitation. Le modèle d'excitation utilisé est un premier pas dans la prise en compte de ces processus. Il reste cependant incomplet du fait de la non prise en compte des règles de sélection des transitions. Afin de préciser les transitions majoritairement mises en jeu, nous avons poursuivi nos études en utilisant la technique de photoémission.

## 3.3 Spectroscopie de photoémission

### 3.3.1 Processus d'excitation dans l'XUV

Ces expériences de photoémission ont eu pour but dans un premier temps d'étudier le rendement afin de compléter les résultats de photoconductivité (cf. figure 3.15). Cependant nous allons voir qu'il est possible de tirer d'autres informations à partir des spectres obtenus : information sur les processus d'excitation complémentaires des expériences de photoconduction.

Le dispositif expérimental est le même que celui décrit pour les expériences de photoémission résolues en temps décrites au chapitre 2. La source de rayonnement XUV est donc la ligne de génération d'harmoniques d'ordres élevés. Dans le cas du diamant pour éviter les problèmes de charges, l'échantillon est uniquement porté à 300°C environ. Un potentiel de -10 V est appliqué afin de collecter les électrons de basse énergie et d'obtenir des spectres complets (cf. annexe C). Les spectres mesurés avec les harmoniques 13 ( $h\nu = 23,25$  eV) à 27 ( $h\nu = 41,85$  eV) sont présentés sur la figure 3.20. Cette figure présente les spectres complets tels que mesurés, i.e. graduation en énergie cinétique sans recalage ultérieur.

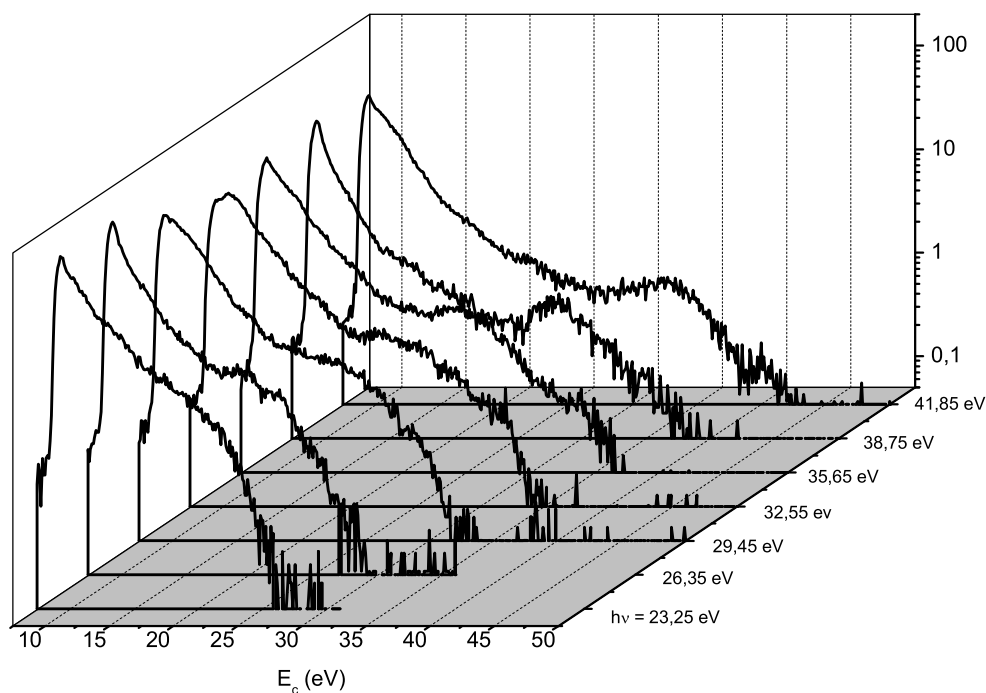


FIG. 3.20 – Spectres de photoémission du diamant : spectres complets, nombre de coups en échelle log

Afin de s'assurer de la validité de ces spectres, nous avons mesuré leur étendue en énergie, représentée sur la figure 3.21. La droite interpolant les points expérimentaux a pour équation  $h\nu - 6$ . La constante 6 eV est la somme de la largeur de la bande interdite,

$E_g=5,5$  eV, et du travail de sortie. On peut donc considérer que le début des spectres correspond au bas de la bande de conduction. Dans la suite de ce chapitre le 0 des spectres est donc fixé suivant ce critère.

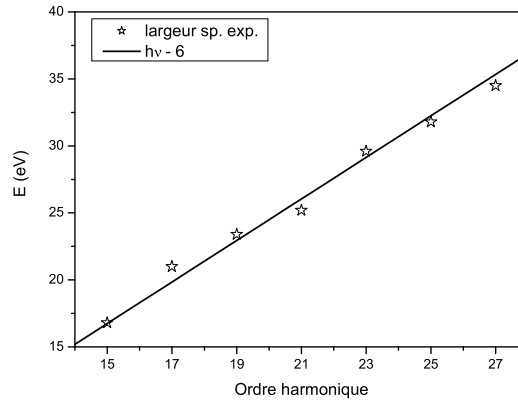


FIG. 3.21 – Largeur des spectres expérimentaux comparés à  $h\nu - E_g$

Les spectres de la figure 3.22 présentent uniquement la partie haute énergie (en échelle linéaire suivant Y, les spectres étant décalés verticalement pour plus de clarté). Des structures, pointées par des flèches grises sur la figure, apparaissent clairement pour certaines énergies de photon. Des structures similaires ont déjà été observées [Himpsel (1980), Hoffman (1991)] et attribuées à des transitions directes entre la bande de valence et la bande de conduction pour des niveaux où la densité d'états est particulièrement élevée.

#### 3.3.2 Interprétation des structures dans les spectres de photoémission

Après lissage des spectres, le signal de fond (visible en encart dans les figures 3.23 à 3.26) attribuable aux électrons secondaires ou ayant déjà relaxés est soustrait.

Pour identifier les transitions correspondantes aux structures, on s'appuie sur la structure électronique LDA présentée sur la figure 3.3.

Les structures doivent vérifier les conditions suivantes :

1. une transition directe, vérifiant  $\Delta \vec{k} = \vec{0}$ , implique que la différence d'énergie entre deux niveaux soit égale à  $h\nu$ .
2. l'énergie de l'état final doit être proche de l'énergie cinétique mesurée.

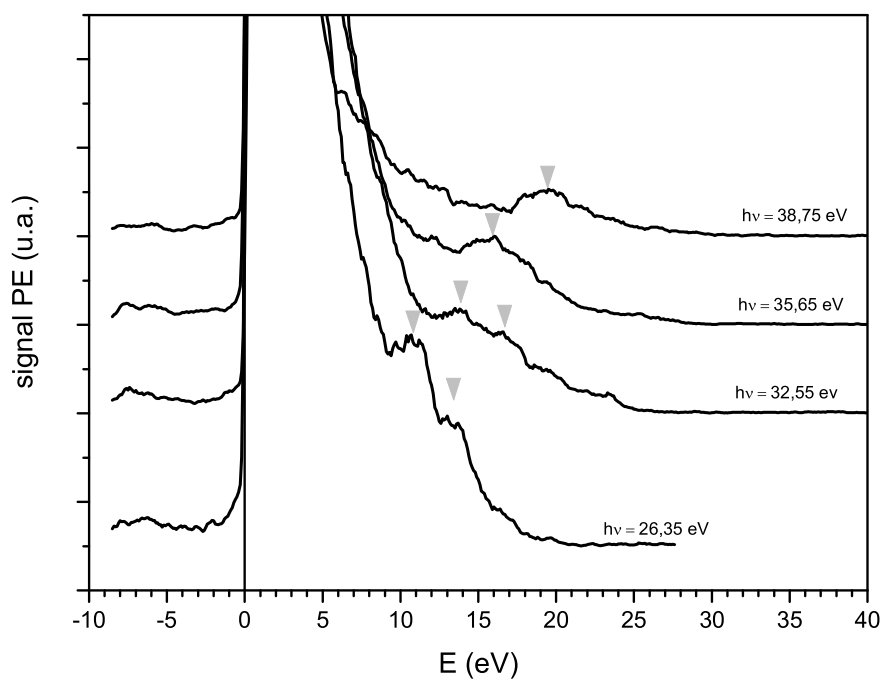


FIG. 3.22 – Partie haute énergie des spectres de photoémission du diamant

3. l'orientation de la surface est pour notre échantillon [100]. Dans ce cas la direction normale à la surface est l'axe  $\Gamma X$  (cf. figure 3.1) c'est donc dans cette direction et autour de ces points que doivent provenir en majorité les électrons émis.

Les deux premières conditions sont les plus restrictives. A partir de ces conditions on peut émettre les interprétations suivantes :

**pic dans le spectre obtenu avec  $h\nu=26.35$  eV** Avec des photons d'énergie 26.35 eV les seules transitions possibles sont entre la bande  $\Gamma_5X_4$  et  $\Gamma_1X_4$  autour du point X.

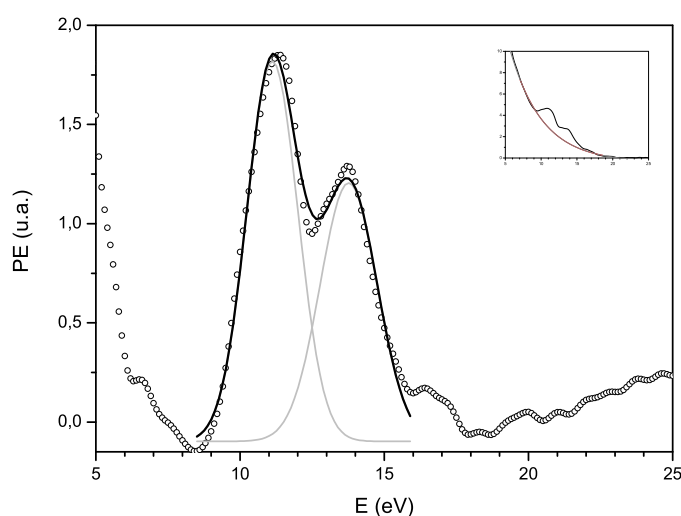


FIG. 3.23 – Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec  $h\nu = 26,35$  eV

Le point  $X_4$  se situe à une énergie de 13 eV, ce qui correspond environ à l'énergie cinétique mesurée de 13,76 eV. Le second pic à 11,12 eV est plus difficile à attribuer ; une transition correspondante est entre  $W_3L_3$  et  $W_4L_2'$  qui donne un état final à 10,5 eV. Cependant cette direction forme un angle relativement important avec la surface ce qui tend normalement à réduire la probabilité d'émission.

Expérimentalement on trouve une largeur à mi-hauteur de 2 eV pour le pic à 13 eV. Si on considère que l'élargissement est dû aux collisions (on ne prend en compte que les interactions électrons/électrons), on peut estimer le temps de vie suivant la formule :

$$\Delta E_{\text{exp}} = (\Delta E_{\text{harm}}^2 + \Delta E_{\text{largeurdebande}}^2 + \Delta E_{\text{naturelle}}^2)^{1/2} \quad (3.5)$$



où  $\Delta E_{harm}$  est la largeur de l'harmonique = 0, 5 eV,  $\Delta E_{largeurbande}$  est la largeur de la transition permise = 0, 7 eV, et  $\Delta E_{naturelle}$  est l'élargissement dû au collision. En résolvant, et sachant que  $\tau=4,1.10^{-15}/\Delta E$ , le temps de vie est alors  $\tau=2,3.10^{-15}$  s. Le taux calculé pour un électron de 12.5 eV est de  $2,57.10^{-14}$ s soit un ordre de grandeur de moins que la valeur expérimentale.

**pics dans le spectre obtenu avec  $h\nu=32,55$  eV** Ces pics ont été observés et attribués ([Himpsel (1980), Pate (1986)]) à des transitions directes suivant  $L_1 \rightarrow L_{2'}$ . L'énergie finale pour cet état est alors de 11.6 eV, ce qui est relativement différent de l'énergie mesurée dans nos expériences. De plus la surface était orientée

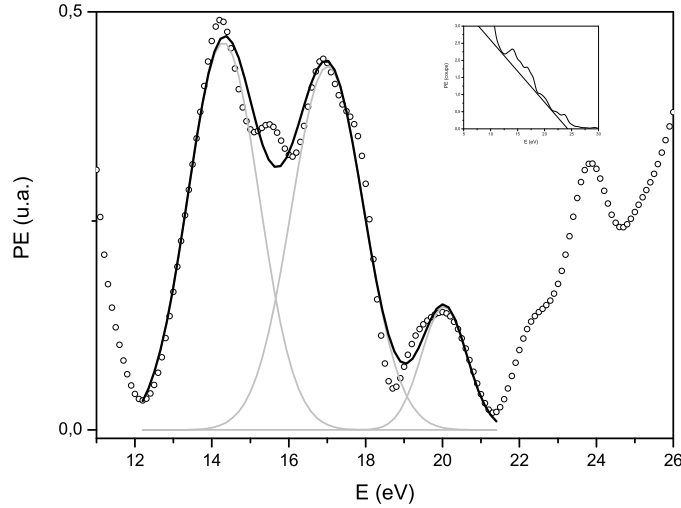


FIG. 3.24 – Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec  $h\nu = 32.55$  eV

différemment pour ces expériences (111), ces deux arguments font que l'on ne peut attribuer la structure mesurée aux mêmes transitions. Dans notre cas il est plus probable que les transitions soient donc de  $\Gamma_{2'}X_4$  vers  $\Gamma_1X_4$  autour du point X. L'état final est similaire à celui de la transition observée avec l'harmonique 17. Cela est confirmé par le fait que les énergies cinétiques mesurées sont quasi similaires : 13,76 et 14 eV. De plus une transition est possible entre  $W_1$  et  $W_1$  dans la 2<sup>nde</sup> bande interdite avec un état final donnant une énergie cinétique de 17 eV. L'émission pouvant se faire suivant la direction  $\Gamma W$ .

**pic dans le spectre obtenu avec  $h\nu=35,65$  eV** La seule transition possible est ici entre les bandes et  $\Gamma_1W_1 \rightarrow \Gamma_2W_1$  vers le point W, l'état final étant situé à 17,2

eV dans la deuxième bande de conduction (similaire à l'état final de la transition

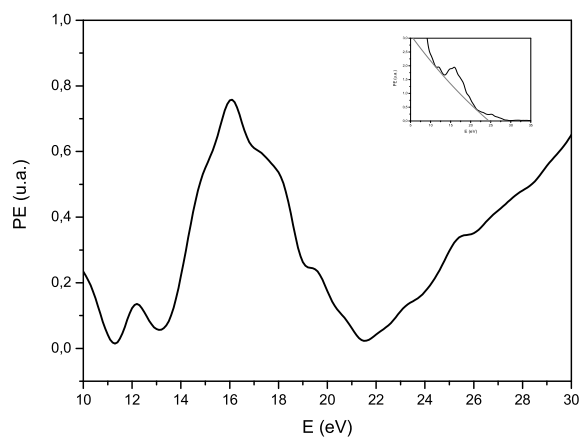


FIG. 3.25 – Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec  $h\nu = 35.65$  eV

à 32eV) ce qui est en bon accord avec la valeur mesurée de 16,5 eV. La largeur du pic est 4,2 eV à mi hauteur : en effet les bandes des états initiaux et finaux sont quasi parallèles. Si on considère que l'harmonique à une largeur de 0,8 eV centrée autour 35.65 eV, la courbure de bande donne une largeur "naturelle" du pic de 2 eV.

**pic dans le spectre obtenu avec  $h\nu=38,75$  eV** La seule transition possible est ici entre les bandes et  $\Gamma_1X_1 \rightarrow \Gamma_1X_1$  vers le point X, l'état final étant situé à 18,9 eV dans la deuxième bande de conduction en bon accord avec la valeur mesurée de 19,7 eV correspondant au maximum.

Les différentes transitions identifiées sont présentées sur la figure 3.27.

Les transitions vers la seconde bande de conduction ne semblent être efficaces que lorsque l'énergie des photons est supérieure à environ 30 eV. L'excitation se fait majoritairement à partir des états situés aux points  $X_{1,4}$  et  $W_1$ . Il en résulte que les électrons sont excités avec une énergie moindre dans la bande de conduction. Pour des raisons techniques, il ne nous a pas été possible de faire des mesures avec des harmoniques 9, 11 et 13 afin d'identifier d'éventuelles structures et préciser ainsi le modèle des expériences de photoconductivité. Néanmoins on peut penser que pour ces harmoniques les états d'excitation initiaux seront similaires à ceux que nous venons d'identifier. L'excitation pour les photons d'énergies inférieures à 20 eV se fera donc aussi dans la première bande

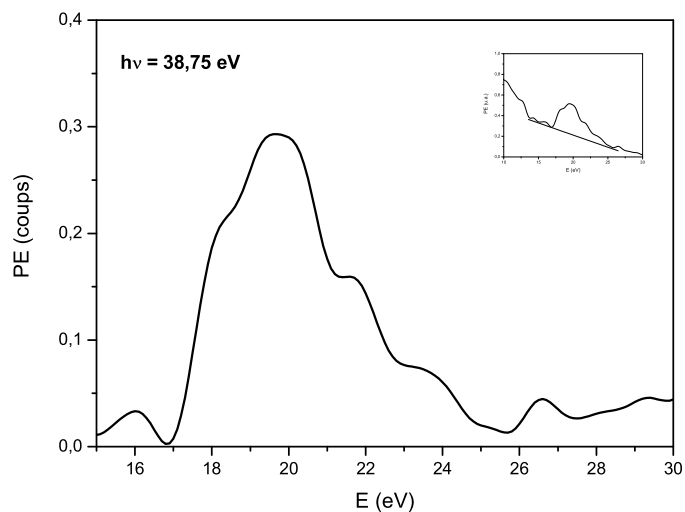


FIG. 3.26 – Structure dans le spectre de photoémission réalisé avec  $h\nu = 38.75$  eV

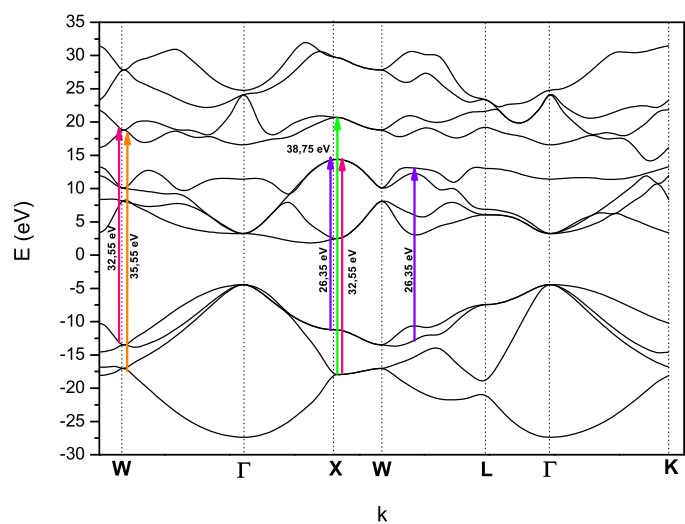


FIG. 3.27 – Transitions identifiées en fonction de la structure de bande LDA. La structure représentée ici comporte les corrections GW

de conduction confirmant ainsi l'hypothèse faite pour l'interprétation des résultats de photoconductivité.

#### 3.3.3 Conclusion préliminaire concernant les expériences portant sur le diamant

Les expériences de photoconductivité ont montré que l'efficacité de la relaxation d'énergie par ionisation par impact diminuait pour des énergies comprises entre 20 et 30 eV. Les simulations Monte Carlo suggèrent que cet effet est en partie imputable au mécanisme d'excitation par transition directe optique. Dans le cadre d'une telle excitation la distribution en énergie de la population initiale des électrons excités est extrêmement dépendante des densités d'états des bandes de valence et de conduction. Les expériences de photoémission ont permis d'identifier certaines transitions. Ces transitions étant encore détectables après l'émission hors du solide on peut penser qu'elles constituent les transitions les plus probables.

Donc dans la gamme d'énergie des expériences de photoconductivité lorsque l'énergie des photons augmentent, les électrons sont en priorité excités à partir d'états plus profonds dans la bande de valence. La présence de la seconde bande interdite impliquant une population d'électrons très faible, voir nulle, dans le domaine situé entre 15 et 20 eV au dessus du bas de la bande de conduction. Ce domaine variant suivant les directions.

La mise en évidence de cette bande interdite est déjà un résultat intéressant puisqu'elle n'est pas prédite par tous les calculs de bande théorique. Pour ce qui est du mécanisme d'ionisation par impact la conclusion est moins évidente. En effet si l'on reconsidère le problème du claquage optique avec un laser émettant dans l'infrarouge la situation est passablement différente. Dans ce cas les mécanismes d'excitations primaires sont des transitions multiphotoniques à partir de la bande de valence ou d'états de défauts dans la bande interdite. Comme l'ont montré les calculs de rendement de photoémission présenté au chapitre précédent ce dernier processus est prépondérant. On s'affranchit dans ce cas de l'influence des niveaux d'énergie de la bande de valence. La densité d'état dans la bande de conduction devient primordiale.



# Bibliographie

- [Ashcroft (2002)] N.W.Ashcroft et N.D.Mermin  
"Physique des solides"  
EDP Sciences, (2002) [109](#)
- [Bandis (1995)] C.Bandis and B.B.Pate  
"Photoelectric emission from negative-electron-affinity diamond (111) surfaces : Exciton breakup versus conduction band emission"  
Phys.Rev.B**52(16)**, 12056 (1995) [122](#)
- [Bergonzo (2001)] P. Bergonzo, A. Brambilla, D. Tromso, C. Mer, B. Guizard, F. Foulon, V. Amosov  
"CVD diamond for radiation detection devices"  
Diam. Rel. Mat. **10**, 631 (2001) [105](#)
- [Bourgouin (1976)] J.C. Bourgouin and B. Massarani  
"Threshold energy for atomic displacement in diamond"  
Phys. Rev. B **14(8)**, 3690 (1976) [124](#)
- [Bude (1992)] J.Bude, K.Hess  
"Thresholds of impact ionization in semiconductors"  
J.Appl.Phys.**72(8)**, 3554 (1992)
- [Bundy (1955)] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, and R.H.Wentorf  
"Man made diamonds"  
Nature **176**, 51 (1955) [105](#)
- [Cartier (1991)] E.Cartier and F.R.McFeely  
"Hot-electron dynamics in SiO<sub>2</sub> studied by soft-x-ray-induced core level photoemission"  
Phys. Rev. B **44(19)**, 10689 (1991)

- [Collins (1992)] A.T. Collins  
"Diamond electronic devices : can they outperform silicon or GaAs ?"  
Mater. Sci. Eng. B **11**, 257 (1992) [105](#)
- [Du (1994)] D.Du, X.Liu, G.Korn, J.Squier and G.Mourou  
"Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs"  
Appl. Phys. Lett. **64(23)**, 3071 (1994) [111](#)
- [Eberlé (2004)] J.M. Eberlé, F. Barthélémy, A. Coumoul, Ph. Gentilhomme, Ch. Hocquard, R. Pelon, N. Stolojan et B. Martel-jantin  
"Diamant : Panorama minier mondial"  
Recueil 2003 des Econotes de la cellule d'intelligence économique du BRGM, BRGMIRP-52987-FR (2004) [105](#)
- [Field (1978)] J.E. Field  
"The properties of diamonds"  
Academic Press (1978) [106](#)
- [Gaudin (2005)] J. Gaudin, G. Geoffroy, S. Guizard, V. Olevano, S. Esnouf, S.M. Klimentov, P.A. Pivovarov, S.V. Garnov, P. Martin, A. Belsky, and G. Petite  
"Plasmon channels in the electronic relaxation of diamond under high-order harmonics femtosecond irradiation"  
Las. Phys. Lett. DOI 10.1002/lapl.200510001, à paraître (2005) [124](#)
- [Hergott (2002)] J.-F.Hergott, M.Kovacev, H.Merdji, C.Hubert, Y.Mairesse, E.Jean, P.Breger, P.Agostini, B.Carré and P.Salières  
"Extreme-ultraviolet high-order harmonic pulses in the microjoule range"  
Phys.Rev.A **66**, 021801(R) (2002) [114](#)
- [Himpsel (1979)] F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. van Vechten, and D.E. Eastman  
"Quantum photoyield of diamond (111) - A stable negative-affinity emitter"  
Phys. Rev. B **20**(é), 624 (1979) [111](#)
- [Himpsel (1980)] F.J. Himpsel, J.F. van der Veen, and D.E. Eastman  
"Experimental bulk energy bands for diamond using  $h\nu$ -dependant photoemission"  
Phys. Rev. B **22**(4), 1967 (1980) [133](#), [136](#)
- [Himpsel (1985)] J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hollinger, G. Hughes, and J.L. Jordan  
"Observation of a C1-s core exciton in diamond"  
Phys. Rev. Lett. **54**(17), 1960 (1985) [109](#)

- [Hoffman (1991)] A. Hoffman, M.Folman, S. Prawer  
"Secondary electron-emission spectrum of diamond"  
Phys. Rev. B **44**(9), 4640 (1991) [133](#)
- [Hybertsen (1986)] M.S. Hybertsen and S.G Louie  
"Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies"  
Phys. Rev. B **34**(8), 5390 (1986) [107](#)
- [Ihm (1978)] J. Ihm, S.G. Louie, and M.L. Cohen  
"Self consistent pseudopotential calculations for Ge and diamond (111) surfaces"  
Phys. Rev. B **17**(2), 769 (1978) [107](#), [108](#)
- [Jimenez (1997)] I. Jimenez, L.J. Terminello, D.G.J. Sutherland, J.A. Carlisle, E.L. Shirley and F.J. Himpsel  
"Accurate valence band width of diamond"  
Phys.Rev. B **56**(12) 7215 (1997) [109](#)
- [Klimentov (2005)] S.M. Klimentov, J. Gaudin, S. Guizard, P.A. Pivovarov, S.V. Garnov, S. Esnouf, G. Petite, B. Carre, and P. Martin  
"Spectroscopy of transient conductivity in diamond induced by ultra-short laser pulses in the spectral range from IR to VUV"  
SPIE Proc., a paraître (2005) [106](#)
- [Lenzner (1998)] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz  
"Femtosecond optical breakdown in dielectrics"  
Phys. Rev. Lett **80**(18), 4076 (1998) [111](#)
- [Maier (2000)] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley  
"Origin of Surface Conductivity in Diamond"  
Phys.Rev.Lett**85**, 3472 (2000) [124](#)
- [Mort (1976)] J. Mort, D.M. Pai  
"Photoconductivity and related phenomena"  
Elsevier (1976) [112](#)
- [Pan (1995)] L.S. Pan and D.R. Kania  
"Diamond electronic : properties and applications"  
Kluwer Academic Publishers (1995) [106](#), [109](#), [128](#)



- [Painter (1971)] G.S.Painter, D.E.Ellis and A.R.Lubinsky  
"Ab Initio Calculation of the Electronic structure and optical properties of diamond using the discrete variational method"  
Phys.Rev.B **4(10)**, 3610 (1971) [107](#), [108](#), [109](#)
- [Palik (1985)] E.D. Palik  
"Handbook of Optical Constants of Solids"  
Academic Press (1985) [110](#)
- [Pate (1986)] B.B. Pate  
"The diamond surface : atomic and electronic structure"  
Surf. Sci. **168(1)** 83 (1986) [136](#)
- [Paoletti (1996)] A. Paoletti and A. Tucciarone  
"The physics of diamond"  
Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" (1996) [106](#)
- [Quéré (2001)] F.Quéré, S.Guizard and P.Martin [111](#)
- [Reggiani (1981)] L.Reggiani, S.Bosi, C.Canali, F.Nava and S.F.Kozlov  
"Hole drift velocity in natural diamond"  
Phys.Rev.B **23(6)** 3050 (1981)
- [Takeuchi (2003)] D.Takeuchi, M.Riedel, J.Ristein and L.Ley  
"Surface band bending and surface conductivity of hydrogenated diamond"  
Phys.Rev.B**68**, 041304(R) (2003) [124](#)
- [Tien (1999)] A.Tien, S.backus, H.Kapteyn, M.Murnane and G.Mourou  
"Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration"  
Phys. Rev. Lett. **82(19)**, 3883 (1999) [111](#)
- [Zunger (1977)] A. Zunger, A.J. Freeman  
"Ground-State electronic properties of diamond in the local-density formalism"  
Phys. Rev. B **15(10)**, 5049 (1977) [107](#)





# Conclusion générale et perspectives

Avant de conclure, récapitulons les principaux résultats de nos expériences :

- pour les processus d'interaction IR/isolants : mise en évidence d'un mécanisme d'absorption de l'énergie laser par transitions directes interbranches. Ce mécanisme est plus efficace que le processus d'absorption assisté par phonon. Il peut être considéré comme le processus prédominant d'absorption de l'énergie laser pour des éclaircissements supérieurs à  $1 \text{ Tw/cm}^2$ .
- les expériences de photoémission résolues en temps sont délicates à interpréter. La décroissance observée est sans équivoque une dynamique de relaxation mais l'origine de cette relaxation pose problème. Les hypothèses avancées semblent probantes mais restent d'ordre qualitatif.
- l'étude spécifique du diamant a permis de mettre en évidence expérimentalement une caractéristique de ce matériau : la seconde bande interdite. Plus généralement ces expériences soulignent le rôle fondamental des densités d'état dans la dépendance du taux d'ionisation par impact en fonction de l'énergie des électrons de la bande de conduction.

Ces différents résultats amènent à réviser la vision actuelle de l'interaction laser/diélectrique. Comme nous l'avons déjà mentionné les processus de TDI n'ont jamais été pris en compte dans les modèles d'interaction. Dans le cas du claquage optique, il est évident que les TDI favorisent le processus d'avalanche électronique. D'un point de vue théorique, afin de généraliser le modèle, des calculs sont en cours de développement afin de prendre en compte la structure électronique réelle. De plus un modèle complet (excitation et relaxation) de photoémission devrait permettre de simuler les

spectres expérimentaux. Il sera ainsi possible de déterminer plus précisément les sections efficaces de ces processus. De plus, ce mécanisme doit aussi être valable pour des arrangements d'atomes de plus faible taille ou densité. L'étude de la photoémission de telles cibles (nanostructures ou agrégats) présentent un intérêt fondamental et appliqué.

La photoémission résolue en temps reste un outil original et les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives. Les hypothèses émises pour l'interprétation doivent cependant être testées. D'un point de vue expérimental, un nouveau schéma va bientôt être disponible au CELIA. Il s'agit d'un double monochromateur permettant de sélectionner une harmonique avec un réseau et de la recomprimer avec un second réseau. L'impulsion XUV obtenue devrait alors être femtoseconde. La résolution temporelle est ainsi améliorée de deux ordres de grandeurs par rapport à la résolution actuelle. Ce nouveau monochromateur devrait aussi permettre de travailler avec des harmoniques basses correspondant à des énergies de photon entre 10 et 20 eV. Refaire les expériences en sondant des états moins énergétiques et avec une meilleure résolution temporelle devrait permettre de clarifier les résultats obtenus.

Une autre piste qui est aussi en cours de développement est l'étude de la luminescence induite lors de la relaxation. En effet, les électrons de la bande de conduction peuvent se recombinaison sur des états de défauts plutôt qu'avec des trous de la bande de valence. Ce type de recombinaison induit une émission de photons : la luminescence. Le spectre d'émission de ce processus, ainsi que son temps caractéristique de décroissance, est lié aux autres processus de relaxation : ionisation par impact, émission de phonons. En utilisant les harmoniques d'ordres élevés comme source d'excitation il devrait être ainsi possible d'étudier les effets de la densité d'excitation sur les processus de relaxation.

Ces processus de relaxation et plus particulièrement l'ionisation par impact, sont des processus étudiés depuis longtemps. Cependant le traitement qui en est fait est étonnamment simpliste. Comme les résultats des expériences de photoconduction l'ont démontré les conditions d'énergie seuil (prise égale à la largeur de la bande interdite) et les taux de collisions en fonction de l'énergie correspondent mal aux résultats expérimentaux. Certes le diamant est un cas particulier car il présente une deuxième bande interdite dans le bande de conduction ce qui est à notre connaissance unique pour les isolants. L'extension de l'étude à d'autres matériaux (essentiellement des halogénures d'alcalins) semble donc un développement expérimental à poursuivre. L'utili-

sation d'harmoniques vers les ordres plus bas et plus haut semble aussi nécessaire. Les ordres plus bas doivent permettre d'observer le passage sous l'énergie d'excitation seuil pour l'ionisation par impact. Pour des photons au-delà de 30 eV les calculs de temps de vie prévoient que l'excitation de plasmons rentre en jeu. Nous pensons avoir observé ce processus lors d'expériences de photoémission. Leur observation par le moyen de la photoconductivité est cependant plus directe, les plasmons devant entrer en compétition avec l'ionisation par impact.

Comme remarque finale, je pense qu'il est important de souligner la dynamique de recherche continue de la science dite "ultra-brève". La présente thèse expose des résultats où les impulsions femtosecondes sont la référence. Les applications sont encore loin d'être épuisées que déjà se profile dans un futur proche la manipulation d'impulsions attosecondes ouvrant la voie vers un domaine temporel encore presque vierge de toutes explorations.



# Annexe A

## Détail des simulations Monte-Carlo

### A.1 Présentation

Les simulations utilisant un code Monte Carlo sont depuis longtemps utilisées pour les problèmes concernant les processus de transport au sein des solides et plus particulièrement des semi-conducteurs et des isolants. L'efficacité de ce genre de code n'est donc plus à démontrer et l'on peut s'appuyer sur une large littérature pour mettre en place et tester un programme. Le code utilisé mis en place prend en compte les processus suivant dans le cas de  $\text{SiO}_2$  :

- interaction avec les phonons acoustiques
- interaction avec les phonons optiques
- ionisation par impact
- collision électron-photon-phonon (acoustique et optique)

Le but de cette annexe est de fournir un descriptif rapide permettant de comprendre les éléments mis en jeu dans le code. Il ne s'agit nullement d'une description théorique de ces processus, on se reportera aux différentes références mentionnées pour de plus amples développements.



## A.2 Principe de la méthode de Monte Carlo

### A.2.1 Principe de base

La méthode de Monte Carlo permet de décrire l'évolution d'un électron dans un champ électrique externe  $\vec{F}$ . Un électron dans un état initial caractérisé par son vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  va évoluer suivant l'équation :

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = e \cdot \vec{F} \quad (\text{A.1})$$

Après un certain temps l'électron va subir un certain type de collision dont la nature sera déterminée par la probabilité relative de tous les types de collision. Après la collision un nouvel état  $\vec{k}$  est déterminé et l'évolution de l'électron est de nouveau décrite par l'équation A.1. En répétant itérativement ces opérations les paramètres (trajectoires, énergies, vitesses) deviennent accessibles, la boucle étant stoppée lorsque certaines conditions sont rencontrées (par exemple pour la photoémission lorsque l'électron atteint la surface). En faisant de même sur un grand nombre d'électrons, on peut donc simuler les propriétés moyennes de transport d'un électron dans un isolant.

### A.2.2 Problème des collisions

Un électron évoluant suivant l'équation A.1 à une probabilité  $P[k(t)]dt$  de subir une collision. La probabilité pour qu'aucune collision n'est eu lieu à un instant  $t$  depuis le temps  $t=0$  est alors :

$$\exp \left[ - \int_0^t p [\vec{k}(t')] dt' \right]$$

Cette expression détermine l'intervalle de temps pendant lequel aucune collision n'est advenue. En conséquence de quoi la probabilité pour qu'un électron subisse une collision dans un interval  $dt$  autour de  $t$  est donnée par :

$$P(t)dt = p [\vec{k}(t)] \cdot \exp \left[ - \int_0^t p [\vec{k}(t')] dt' \right] dt \quad (\text{A.2})$$

Cette intégrale est relativement compliquée à intégrer, et très coûteuse en temps de calcul. Afin de s'affranchir de ce calcul on pose de façon arbitraire un taux  $\Gamma=1$

$\tau_0$  tel que autour de  $\vec{k}$   $\Gamma$ , soit la valeur maximale de  $p(\vec{k})$ . Cela revient à introduire un nouveau type de collision ("self scattering") qui laisse inchangés les paramètres de l'électron lorsqu'elle advient ( $E=E'$ ,  $\vec{k}=\vec{k}'$ ). La probabilité totale qu'une collision ait lieu est donc une constante telle que  $p(\vec{k})=\tau_0^{-1}$ . L'équation A.2 se réduit alors à :

$$P(t) = \frac{1}{\tau_0} \exp(-t/\tau_0) \quad (\text{A.3})$$

$$t_r = -\tau_0 \ln(1-r) = -\tau_0 \ln(r) \quad (\text{A.4})$$

en posant  $P(t)=r$ ,  $r$  étant un nombre aléatoire de distribution uniforme entre 0 et 1, il devient possible de calculer  $t_r$  (c.f. expression A.4), soit l'instant où la collision se produit.

L'instant de la collision étant déterminé, il faut maintenant choisir le type de collision. Chaque type de collision a une probabilité  $P_i$  de se produire. A l'instant de la collision le vecteur d'onde  $\vec{k}$  et l'énergie de l'électron sont connus  $E$ ,  $P_i$  peut donc être calculée explicitement pour chaque type de collision.

$$a_1 = P_1(\vec{k}), \quad a_2 = P_1(\vec{k}) + P_2(\vec{k}), \quad a_3 = P_1(\vec{k}) + P_2(\vec{k}) + P_3(\vec{k}) \quad (\text{A.5})$$

$$(\text{A.6})$$

$$a_i < z \cdot \Gamma < a_{i+1} \quad (\text{A.7})$$

En générant un nombre aléatoire "z" de distribution uniforme entre 0 et 1 et en comparant le produit  $z \cdot \Gamma$  aux quantités  $a_i$  le mécanisme de collision "i+1" est choisi lorsque la condition (A.7) est vérifiée. Lorsque  $z \cdot \Gamma$  est supérieur à la somme des  $P_i$  c'est le mécanisme de "self scattering" qui advient.

Il est important de noter que le processus de "self scattering" n'a aucune influence sur les processus physiques étudiés comme cela a été démontré [Yorston (1986)]. Le seul effet de ce type de collision est d'allonger le temps de calcul si la valeur de  $\Gamma$  est choisie très grande devant la somme des autres probabilités de collision.

## A.3 Compléments sur le traitement des différents types de collision

### A.3.1 Phonons optiques polaires

On utilise la formule calculée au chapitre 1 pour déterminer le taux de collision :

$$W_{em}^{ab}(k_i, k_f) = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{e^2 \hbar \omega_{LO}}{\hbar^2 4\pi \varepsilon_0} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_S} \right) \left[ n(\omega_{LO}) + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] \frac{1}{\sqrt{E}} \ln \left| \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E \pm \hbar \omega_{LO}}}{\sqrt{E} + \sqrt{E \pm \hbar \omega_{LO}}} \right| \quad (\text{A.8})$$

Les différentes constantes utilisées dans le cas de SiO<sub>2</sub> sont récapitulées dans le tableau A.1.

Il convient ensuite de déterminer l'état de l'électron après la collision pour tenir compte de la conservation du moment et de l'énergie. Dans le cas des phonons optiques polaires la collision est anisotrope, on définit (chap. 1 [Daguzan (1996)]) la probabilité de diffusion dans un angle compris entre 0 et  $\theta$  :

$$F(\theta) = \frac{\int_{\theta'=0}^{\theta'=\theta} W(\vec{k}_i, \vec{k}_f) d\vec{k}_f}{\int W(\vec{k}_i, \vec{k}_f) d\vec{k}_f} = \frac{\ln \left( \frac{E_i + E_f - 2\sqrt{E_i E_f} \cos(\theta)}{E_i + E_f - 2\sqrt{E_i E_f}} \right)}{\ln \left( \frac{E_i + E_f + 2\sqrt{E_i E_f}}{E_i + E_f - 2\sqrt{E_i E_f}} \right)} \quad (\text{A.9})$$

La diffusion sur les phonons optiques polaires s'effectue principalement sur les petits angles donc vers l'avant. En se plaçant dans un 1er temps dans le repère du vecteur  $\vec{k}_i$  on détermine  $\theta$  et  $\phi$ . On utilise un nombre aléatoire  $r$  de distribution uniforme entre 0 et 1, et tel que  $r=F(\theta)$ . Il vient :

$$\cos(\theta) = \frac{1 + S - (1 + 2S)^r}{S}, \quad S = \frac{2\sqrt{E_i E_f}}{E_i + E_f - 2\sqrt{E_i E_f}} \quad (\text{A.10})$$

Le choix de  $\phi$  est fait aléatoirement tel que  $\phi = 2\pi r$ . Après avoir déterminé ces deux angles on exprime la conservation du moment dans le repère fixe XYZ.

$$\begin{cases} k_{xf} = k_i (\cos \beta \sin \theta \cos \phi + \cos \alpha \sin \beta \sin \theta \sin \phi + \sin \alpha \sin \beta \cos \theta) \\ k_{yf} = k_i (-\sin \beta \sin \theta \cos \phi + \cos \alpha \cos \beta \sin \phi \sin \theta + \sin \alpha \cos \beta \cos \theta) \\ k_{zf} = k_i (-\sin \beta \sin \theta \sin \phi + \cos \alpha \cos \theta) \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

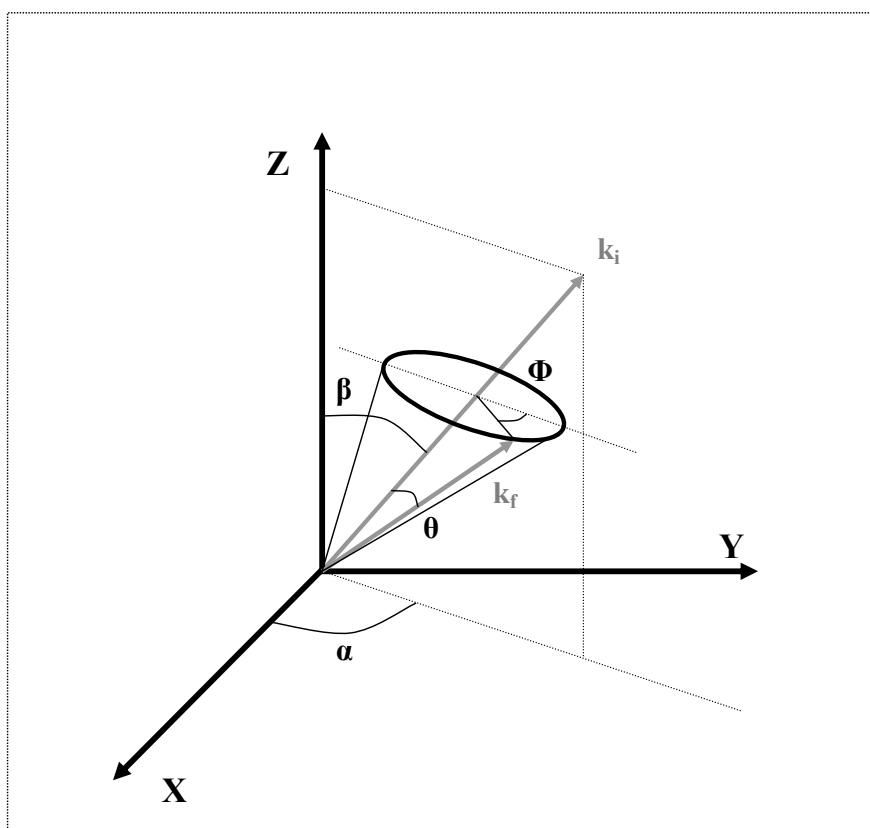


FIG. A.1 – Taux de collision avec les phonons acoustiques

### A.3.2 Phonons optiques dans le diamant

Pour le taux de collision on utilise la formule :

$$W_{em}^{ab}(E) = \frac{(D_t K)^2 m^{3/2}}{\sqrt{2\pi\hbar^3} \rho \omega_{op}} \left[ n_{op} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] (E \pm \hbar\omega_{op})^{1/2} \quad (\text{A.12})$$

La relation de dispersion pour ce genre de phonon est quasi plate d'où une valeur constante de  $\hbar\omega_{op}$ . Lorsque l'énergie des électrons dépasse quelques eV alors  $(E \pm \hbar\omega_{op})^{1/2} \simeq E^{1/2}$ .

La collision dans le cas des phonons optiques non polaires est isotrope, les angles de diffusion sont donc choisis à partir de  $r_1$  et  $r_2$  deux nombres aléatoires de répartition uniforme entre 0 et 1.

$$\phi = 2\pi r_1 \quad (\text{A.13})$$

$$\cos(\theta) = 1 - 2r_2 \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{cases} k_{xf} = k_f \sin \theta \cos \phi \\ k_{yf} = k_f \sin \theta \sin \phi \\ k_{zf} = k_f \cos \theta \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

où  $k_f$  est la norme du vecteur  $\vec{k}_f$

### A.3.3 Phonons acoustiques

Il faut ici distinguer 2 cas suivant qu'il s'agit d'un processus normal ou Umklapp. La relation de dispersion des phonons change suivant le cas dans lequel on se place.

$$\omega(q) = v_s q \quad (\text{A.16})$$

$$\omega(q) = v_s k_{BZ} \quad (\text{A.17})$$

où  $v_s$  est la vitesse du son et  $k_{BZ}$  le vecteur d'onde au bord de la première zone de Brillouin. Pour les processus normaux, on a alors un taux de collision :

$$W_{em}^{ab}(\vec{k}) = \frac{m_*^{3/2} k_B T C^2(E)}{\sqrt{2\pi} \rho v_s^2 \hbar^4} \sqrt{E} \quad (\text{A.18})$$

Dans le cas des processus Umklapp l'expression du taux de collision devient :

$$W_{em}^{ab}(\vec{k}) = \frac{m_*^{3/2} k_B T C^2(E) E_{BZ}}{2^{3/2} \pi \rho v_s^2 \hbar^4 \sqrt{E}} + \frac{m_*^2 C^2(E) E_{BZ}^{3/2}}{8 \pi \rho v_s \hbar^4 \sqrt{E}} \left[ n(k_{BZ}) + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] \left( 16 \frac{E^2}{E_{BZ}^2} - 1 \right) \quad (\text{A.19})$$

Il faut de plus prendre en compte le fait qu'il existe 3 branches de phonons acoustiques (TA et LA).

La collision dans le cas des phonons acoustiques est isotrope, les angles de diffusion sont donc choisis suivant la même procédure que les phonons optiques non polaires.

### A.3.4 Ionisation par impact

L'ionisation par impact est traitée de la façon suivante. L'électron 1 situé dans la bande de conduction dans un état initial ayant une énergie  $E_i$  et un vecteur d'onde  $k_i$  entre en collision avec un second électron. Ce processus ne peut se produire que si  $E_i > E_s$  on prend en fait  $E_s = E_G$ , où  $E_G$  est la largeur de la bande interdite. Les électrons qui nous préoccupent ont des énergies parfois très supérieures à celles du seuil on peut donc considérer qu'ils peuvent créer un électron secondaire avec une énergie initiale non nulle. L'énergie finale pour l'électron 1 est alors :  $E_f = E_i - (E_s + r(E_i - E_s))$  ou  $r$  est une variable aléatoire répartie uniformément entre 0 et 1.

Le taux peut être calculé à partir de la formule de Keldysh.

$$W_{ii} = P_{ii} \left( \frac{E}{E_s} - 1 \right)^2 \quad (\text{A.20})$$

$$W_{iip} = A \cdot \left[ \frac{E/E_s - 1}{1 + D \cdot (E/E_s)^2} \cdot \ln \left( \frac{E}{E_s} \right) \right]^a \quad (\text{A.21})$$

mais pour des électrons de hautes énergies cette formule se révèle inadéquate. On utilise donc l'expression A.21 [Schreiber (2002)], la comparaison entre les deux taux est tracée sur le graphe sur la figure 1.10 du chapitre 1. Les paramètres utilisés sont récapitulés dans le tableau A.1.

Pour déterminer l'état après la collision deux solutions sont possibles :

1. on ne prend en compte que la conservation de l'énergie, qui détermine la norme de  $k_f (= \sqrt{2mE_f}/\hbar)$ . Les composantes de  $k_f$  étant ensuite déterminées aléatoirement

suivant la procédure décrite pour les phonons optiques du diamant. Cette solution revient à s'affranchir de la conservation du moment, elle présente néanmoins l'avantage de rendre les calculs très rapides.

- la seconde solution prend en compte la conservation en énergie et en  $\vec{k}$ . La procédure complète est décrite dans la référence [Ballinger (1973)]. C'est une méthode semi-graphique, la description est ici faite pour 1 dimension mais est généralisable à 3 dimensions sans difficultés. Partant d'un électron au point H dans la bande de conduction, subissant une ionisation par impact l'amenant au point I, alors le second électron impliqué dans la collision doit avoir son état initial situé

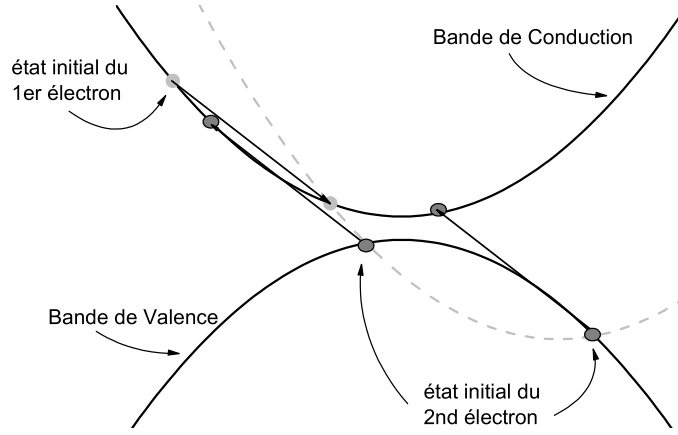


FIG. A.2 – Méthode graphique pour la détermination de l'état de l'électron après une ionisation par impact

sur la courbe en pointillés du graphe A.2. Si la collision est possible l'intersection de cette courbe et de la bande de valence doit être non nulle. L'équation de la courbe s'écrit :

$$E = \phi(k - [k_I - k_H]) + \phi(k_I) - \phi(k_H) \quad (\text{A.22})$$

où  $E = \phi(k)$  est la relation de dispersion en énergie de la bande de conduction. Pour un point  $k_I$  choisi arbitrairement on calcule alors si l'intersection avec la bande de valence est non nulle. Si l'intersection est vide le vecteur  $k_I$  est changé jusqu'à trouver un état possible. Cette méthode rigoureuse permet de déterminer aussi l'état du second électron. Elle s'applique de plus pour tout type de

schéma de bande simple (bande de valence plate ou parabolique, isotrope ou non, "gap" direct et indirect...). L'inconvénient est bien sûr un temps de calcul plus important.



TAB. A.1 – Constantes utilisées pour le cas du SiO<sub>2</sub>

constante	valeur
énergie phonon optique 1	153 meV
énergie phonon optique 2	63 meV
$\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_S}$ phonon optique 1	0,143
$\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_S}$ phonon optique 2	0,063
vitesse du son $v_s$	$4,6 \cdot 10^3$ m/s
densité $\rho$	2600 kg/m <sup>3</sup>
potentiel de déformation C	6 eV
paramètres ionisation par impact	
A	$1,26 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
D	0,01
a	0,45
$P_{ii}$	$1,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$

TAB. A.2 – Constantes utilisées pour le cas du diamant  
références : (a) [Watanabe (2004)], (b) [Reggiani (1981)]

constante	valeur
énergie phonon optique longitudinaux et transversaux $\hbar\omega_q^{\max}$	160 meV (a)
énergie phonon acoustique longitudinaux $\hbar\omega_q^{\max}$	140 meV (a)
énergie phonon acoustique transversaux $\hbar\omega_q^{\max}$	120 meV (a)
densité $\rho$	3510 kg/m <sup>3</sup> (b)
potentiel de déformation D(E) phonon accoustique	(1·E+18) <sup>1/2</sup> eV (a)
potentiel de déformation D(E) phonon optique	(1,1·10 <sup>20</sup> ·E+1,1·10 <sup>21</sup> ) <sup>1/2</sup> eV/m (a)
paramètre de maille a	3,567 Å(a)
vitesse du son $u_l$	18,21·10 <sup>5</sup> cm/sec (b)
taux d'ionisation par impact $P_0$ $\beta$	3,8·10 <sup>10</sup> s <sup>-1</sup> eV <sup>-β</sup> (a) 4,5 (a)



# Bibliographie

- [Ballinger (1973)] R.A. Balinger, K.G. Major ad J.R. Mallinson  
"Impact ionization thresholds in semicnductors"  
J. Phys. C : Solid State Phys. **6**, 2573 (1973) [158](#)
- [Daguzan (1996)] Ph. Daguzan  
"Dynamique ultra-rapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite"  
Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1996) [154](#)
- [Reggiani (1981)] L.Reggiani, S.Bosi, C.Canali, F.Nava and S.F.Kozlov  
"Hole drift velocity in natural diamond"  
Phys.Rev.B **23(6)** 3050 (1981) [161](#)
- [Schreiber (2002)] E.Schreiber,H.J.Fitting  
"Monte-Carlo simulation of secondary electron emission from the insulator SiO<sub>2</sub>"  
J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. **124**, 25 (2002) [157](#)
- [Watanabe (2004)] T.Watanabe, T.Teraji, T.Ito, Y.Kamakura and K.Taniguchi  
"Monte Carlo simulations of electron transport properties of diamond in high electric fields using full band structure"  
J.Appl.Phys. **95(9)** 4866 (2004) [161](#)
- [Yorston (1986)] R.M. Yorston  
"Free-flight time generation in the Monte Carlo simulation of Carrier transport in semiconductors"  
J.Comput.Phys.**64**, 177 (1986) [153](#)



# Annexe B

## Compléments sur la photoconductivité

### B.1 Mise en équation

Dans le cas d'une impulsion gaussienne dont la distribution en éclairement ( $W/cm^2$ ) s'écrit à la surface de l'échantillon (i.e. en  $z=0$ ) :

$$I(r, 0, t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \quad (\text{B.1})$$

où  $r_0$  est le diamètre du faisceau  $\tau$  la durée de l'impulsion.

Le circuit électrique du système est constitué de l'échantillon sur lequel est appliquée la tension  $U_0$ . Le signal est mesuré aux bornes d'une résistance de  $50 \Omega$ . On a alors :

$$U_0 = u + R \frac{dQ}{dt} \quad (\text{B.2})$$

où  $u$  est la tension aux bornes de l'échantillon et  $Q$  la charge totale. L'expression de la densité de charges est :

$$\rho(\vec{r}) = eN \cdot \left[ \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{r_0^2}\right) - \exp\left(-\frac{\vec{r} - \vec{a}}{r_0^2}\right) \right] \quad (\text{B.3})$$

où  $\vec{a}$  est le déplacement des charges,  $N$  la densité de charge et  $e$  la charge élémentaire. On assimile le porte échantillon à une condensateur plan d'épaisseur  $L$  (= distance entre les deux électrodes) et de surface  $S$ . En appliquant la méthode des images on obtient une expression du champ électrique  $E$  sur l'axe :

$$E(0) = \frac{Q}{CL} - \eta \cdot \frac{S}{CL} \cdot eNa \quad (\text{B.4})$$

$$u = E(0) \cdot L \quad (\text{B.5})$$

on en déduit la tension u.

Il faut tenir compte de la recombinaison des charges, qui s'effectue en un temps caractéristique  $\tau_r$ . Le nombre de porteurs par unité de volume se recombinant pendant dt est alors :

$$N \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \frac{dt}{\tau_r} \quad (\text{B.6})$$

$$u = \frac{Q}{C} - \frac{S}{C} \cdot N \cdot \left[ \int_0^t a(t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \frac{dt}{\tau_r} + a(t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right] \quad (\text{B.7})$$

d'où l'on tire l'expression de u en fonction du temps. De plus

$$\frac{d\vec{a}}{dt} = \mu \cdot E(\vec{r}, t)$$

où  $\mu$  est la mobilité. En remplaçant u par son expression B.7 dans l'équation B.2 et en résolvant l'équation on tire l'expression de Q et de I(t) le courant circulant dans le circuit :

$$Q = C \cdot U_0 \left[ 1 + 2 \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\tau_r}{2\tau_e} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \right) \right\} \right] \quad (\text{B.8})$$

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{C \cdot U_0}{\tau_e} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \cdot \exp\left[-\frac{\tau_r}{2\tau_e} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \right] \quad (\text{B.9})$$

$$I(0) = N_k \frac{e\mu U_0}{L^2} \quad (\text{B.10})$$

avec  $\tau_e = \varepsilon_0 \varepsilon / \mu N$ . L'amplitude du signal mesuré est donc :

$$U_{PC} = \frac{eU_0}{L^2} R (n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad (\text{B.11})$$

si l'on tient compte du fait que les porteurs peuvent être des électrons ou des trous [Garnov (1988)].

## B.2 Procédure de normalisation du signal

Pour trouver le rendement il est nécessaire de prendre en compte la variation de la réflectivité de l'échantillon et la variation de la sensibilité du PM en fonction de l'énergie des photons. L'idéal étant de pouvoir convertir le signal donné par le photomultiplicateur en nombre de photons, ce qui nécessite une calibration absolue.

Pour la réflectivité nous avons utilisé les valeurs données dans la référence : [Pace (2001)] courbe pleine sur la figure B.1. Nous avons de plus réalisé des mesures sur nos échantillons. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau . Les deux valeurs données dans le tableau fixent la barre d'erreur sur ces mesures, la moyenne étant la valeur prise pour les calculs.

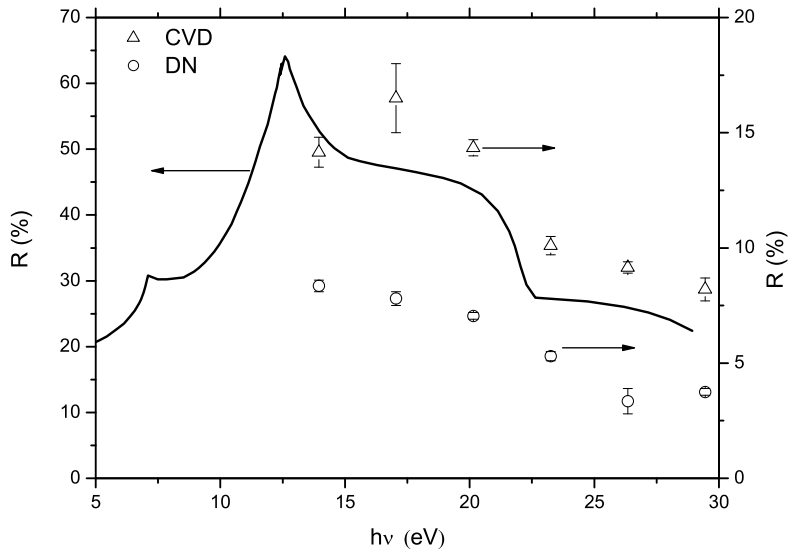


FIG. B.1 – Coefficient de réflectivité du diamant



La sensibilité (correspondant à l'efficacité quantique) du PM (Photonis XP1600 <sup>1</sup>) est déduite d'après les valeurs données par le constructeur (cf. courbe B.2 et tableau B.1). La valeur pour l'harmonique 19 est obtenue en prolongeant la courbe.

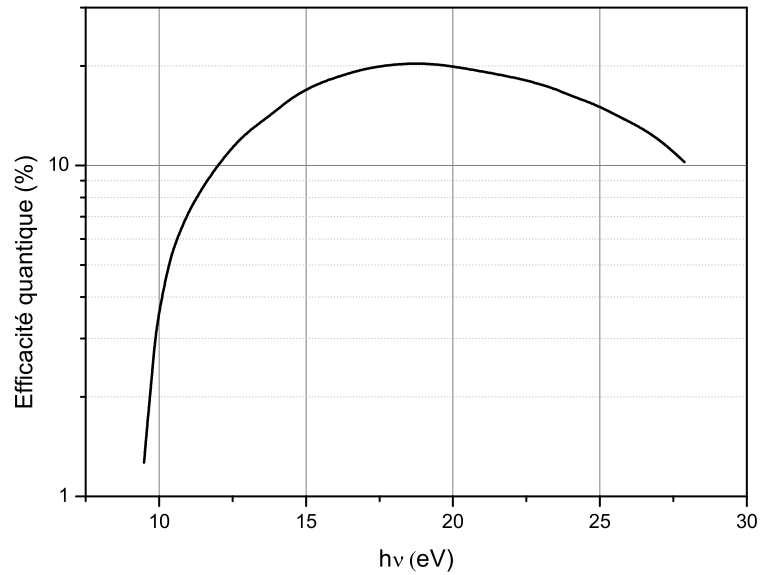


FIG. B.2 – Courbe de sensibilité du PM

---

<sup>1</sup>documentation complète <http://www.photonis.com/briv/spec/PDF/XP1600.PDF>

---

TAB. B.1 – Coefficients utilisés pour le calcul

	H 9 13,95 eV	H 11 17,05 eV	H 13 20,15 eV	H 15 23,25 eV	H 17 26,35 eV	H 19 29,45 eV
Coefficient de réflexion [Pace (2001)]	0.52	0.47	0.44	0.27	0.255	0.215
Coefficient de réflexion Valeurs mesurées CVD	13,5 14,8	15 18	14 14,7	9,7 10,5	8,9 9,4	7,7 8,7
Coefficient de réflexion Valeurs mesurées diamant naturel	8,1 8,6	7,5 8,1	6,9 7,2	5,1 5,5	2,8 3,9	3,6 3,9
Sensibilité PM valeurs constructeur	0.16	0.2	0.2	0.18	0.15	0.09

Les données "brutes" des expériences fournissent  $U_{PC}^h = F(U_{PM}^h)$ , où  $U_{PC}^h$  est l'amplitude du signal de photoconductivité en Volt,  $U_{PM}^h$  l'amplitude du signal du photomultiplicateur en Volt et  $h$  désigne l'ordre de l'harmonique utilisée ( $h=9,11,13,15,19$ ). En tenant compte du coefficient de réflexion  $R^h$  et du gain du pm  $S^h$  la dépendance de UPC en fonction d'une quantité (notée  $a_h$ ) directement proportionnelle au nombre de photons incidents s'écrit :

$$a_h = (1 - R^h) \cdot \frac{U_{PM}^h}{S^h \cdot R^h}$$

on obtient donc  $U_{PC}^h = F(a_h)$ . A partir de cette courbe on approxime les points expérimentaux par une fonction telle que :

$$U_{PC}^h = B^h \cdot a_h^{\alpha^h}$$

$B^h$  et  $\alpha^h$  sont obtenus en minimisant l'écart quadratique par rapport aux valeurs expérimentales. Les points expérimentaux pris en compte sont les valeurs maximales, i.e. les mesures où le problème de charge est moindre. L'absorption dans le cas des harmoniques étant un processus à 1 photon,  $\alpha^h$  doit être proche de 1.

Une fois cette opération achevée pour chaque harmonique les différentes dépendances

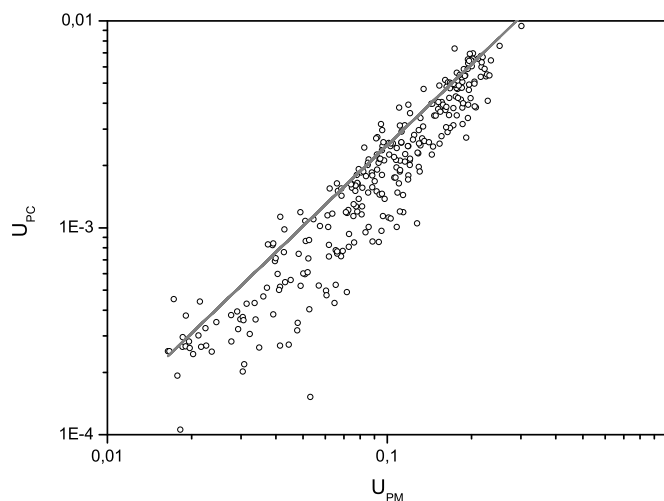


FIG. B.3 – Points expérimentaux et courbe extrapolée, harmonique 15

sont graduées suivant une même quantité directement proportionnelle au nombre de

---

photons. Il est alors possible de comparer les signaux  $U_{PC}^h$  et obtenir les courbes présentées [3.12](#), [3.13](#).



# Bibliographie

- [Garnov (1988)] S.V.Garnov, A.S.Epifanov, S.M.Klimentov, A.A.Manenko and A.M.Prokorov  
"Multiphoton and impurity photoconductivity of alkali halide crystals excited by picosecond laser pulses"  
J.E.T.P. **67(3)**, 600(1988) [167](#)
- [Pace (2001)] E.Pace, A.Pini, G.Corti, F.Bogani, A.Vinattieri, C.S.J.Pickles, and R.Sussman  
"CVD diamond optics for ultraviolet"  
Diam. and Rel. Mat. **10**, 736 (2001) [167](#), [169](#)



# Annexe C

## Aspects techniques de la photoémission

### C.1 Compensation de la charge de surface

Comme décrit au chapitre 2, le problème de charge de surface (notée CS par la suite) est particulièrement important dans le cas de l'utilisation de rayonnement XUV. Ce problème peut mener à des distorsions très importantes du spectre comme le montre la figure C.1. Dans ce cas le rayonnement incident est composé de photons de 38,75 eV d'énergie (harmonique 25). La courbe grise correspond au spectre mesuré sans aucune compensation de CS. L'échantillon utilisé est ici  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dont l'énergie d'ionisation  $E_i=9$  eV, un potentiel de 5 V est appliqué sur l'échantillon, on devrait donc observer des électrons avec un énergie maximale de  $38,75-9+5 \simeq 35$  eV. La courbe grise montre une coupure à 25 eV (trait en pointillé, la queue à plus haute énergie est liée à des excitations d'états de surface). La courbe en noir correspond au spectre mesuré avec compensation par canon à électron. L'énergie maximale mesurée est bien de 35 eV. Cet exemple montre que sur des spectres de 35 eV d'extension la CS peut mener à des variation de plus de 10 eV. Il est donc essentiel de la compenser. Avant de détailler la procédure expérimentale permettant cette compensation, il convient de bien comprendre cet effet. La longueur de pénétration très faible de ce rayonnement, quelques nanomètres au maximum, fait que les charges émises proviennent toutes d'une couche très mince de surface (cf. figure C.2). Les charges positives restantes induisent une augmentation du potentiel de surface de l'échantillon (passant d'une valeur  $\phi_N$  à une valeur  $\phi_N+\phi_{CS}$ ). Les électrons émis ont donc une énergie cinétique moindre en



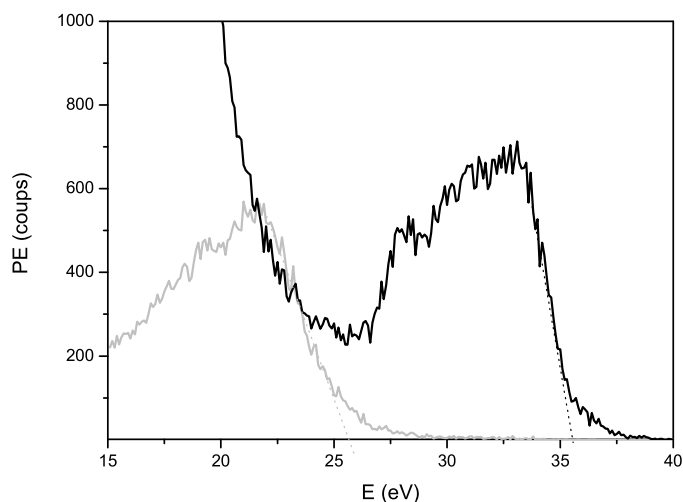


FIG. C.1 – Spectre de photoémission de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenue avec l’harmonique 25 ( $\hbar\omega=38,75$  eV) avec (courbe noire) et sans (courbe grise) compensation de la charge de surface.

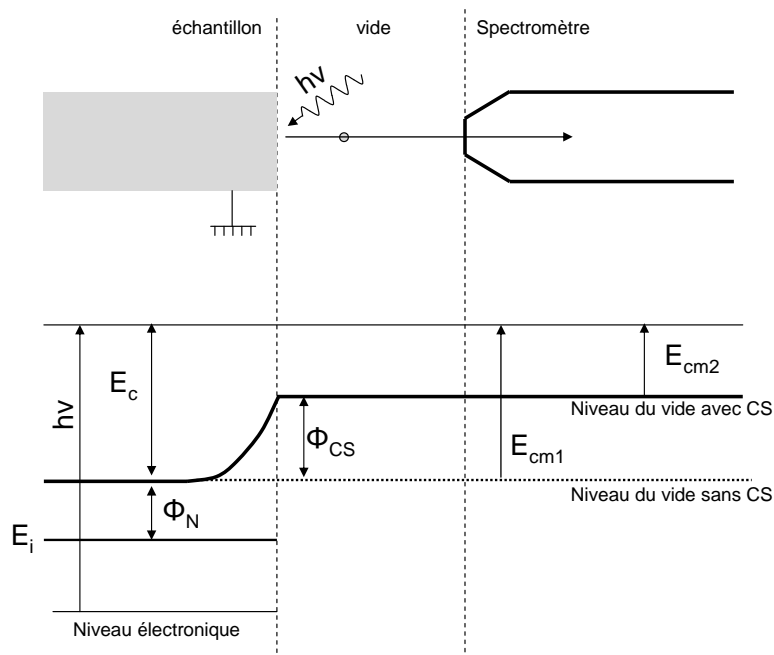


FIG. C.2 – Diagramme d’énergie d’un échantillon avec et sans charge de surface  
 $E_i$  : énergie d’ionisation,  $E_c$  : énergie cinétique,  $\phi_N$  : potentiel de sortie normal sans charge de surface (notée CS),  $\phi_{CS}$  : potentiel de sortie en présence de CS,  $E_{cm1}$  : énergie cinétique mesurée sans CS,  $E_{cm2}$  : énergie cinétique mesurée en présence de CS

présence de CS ( $E_{cm2} < E_{cm1}$ ).

Ce problème est connu depuis déjà longtemps [Huchital (1972)] et la meilleure solution est l'utilisation d'un faisceau d'électrons [Briggs (1983)] de faible énergie ( $< 10$  eV) qui compense les charges et ramène le potentiel de surface à sa valeur normale (cf diagramme d'énergie sur la figure C.3). Il reste à ajuster expérimentalement deux paramètres : l'énergie des électrons et le courant d'après les critères suivant :

- l'énergie des électrons incidents est fixé par le potentiel appliqué à la cathode ( $V_C$ ). Celui-ci doit avoir une valeur suffisante pour compenser le potentiel crée par la charge de surface (noté  $\Phi_{CS}$  sur la figure. Si le courant est bien réglé c'est alors le canon à électrons qui fixe le potentiel de surface. Dans ce cas la variation de  $V_C$  doit se répercuter sur le spectre.
- Les électrons incidents ne doivent pas induire d'électrons secondaires. L'énergie des électrons (donc le potentiel appliqué) est donc limitée par l'énergie d'ionisation  $E_i$  du matériau. Il faut donc que  $eV_C < E_i$ .
- toutes les charges positives doivent être compensées, il faut donc fixer le courant afin que le potentiel de surface soit contrôlé par  $V_C$ .

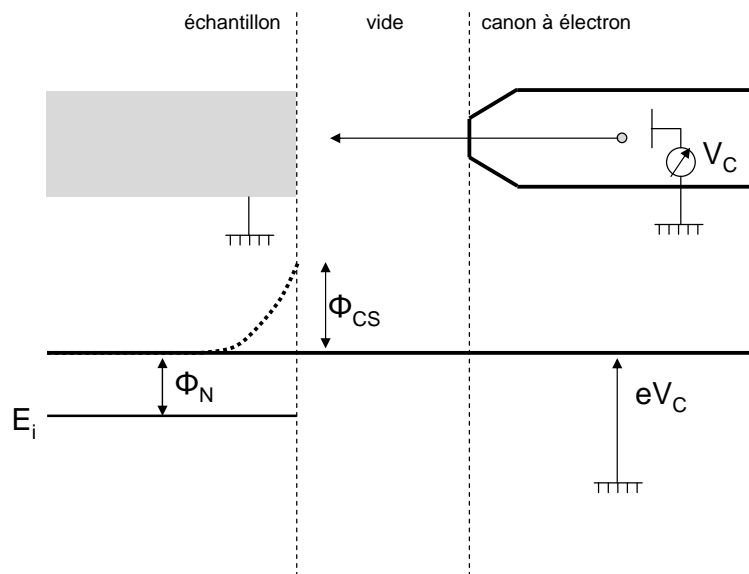


FIG. C.3 – Diagramme d'énergie d'un échantillon dont la charge d'espace est compensée par un canon à électrons.

$E_i$  : énergie d'ionisation,  $\phi_N$  : potentiel de sortie normal sans CS,  $\phi_{CS}$  : potentiel de sortie en présence de CS,  $V_C$  : potentiel appliqué sur la cathode du canon à électrons

---

Le canon utilisé lors des expériences est un LEG41-VG Microtech, permettant de délivrer des électrons de 0 à 80 eV avec un courant maximum de  $I=1 \mu\text{A}$  à 10 eV sur une surface  $< 0,5 \text{ mm}^2$ . Les spectres présentés sur la figure C.4 sont obtenus pour un

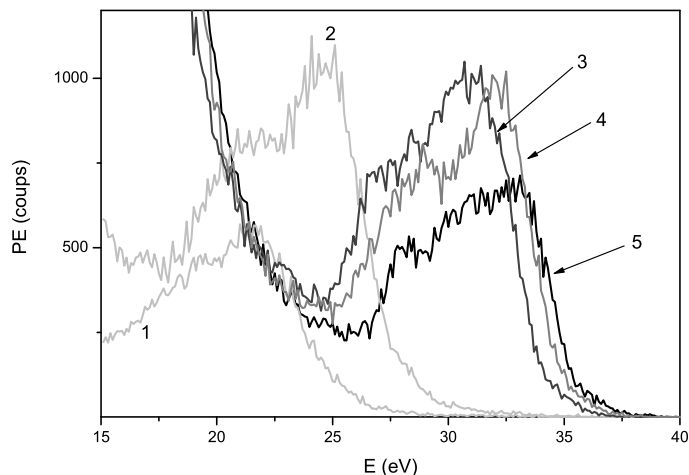


FIG. C.4 – Spectres de photoémission obtenus pour différentes valeurs de  $V_C$

courant  $I = 50 \mu\text{A}$  et différentes valeurs de  $V_C$  : courbe (1) : 0 (pas de compensation), (2) : 1 eV, (3) : 2 eV, (4) : 3 eV, (5) : 4 eV. La différence entre les énergies de coupure des courbes 2 et 3 est de 8 eV pour une variation d'énergie de 1 eV : la charge est mal compensée. Les spectres obtenus pour 2, 3 et 4 eV montrent une variation de l'énergie de coupure d'environ 1 eV : le potentiel de surface est bloqué sur le potentiel de cathode : la charge est correctement compensée. La variation de rendement observée provient de la variation du potentiel de sortie comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

## C.2 Electrons de basse énergie : influence du potentiel appliqué

Lors de nos mesures nous avons constaté que l'application d'une polarisation négative modifiait la partie basse énergie des spectres, laissant inchangée la partie haute énergie. Les spectres de la figure C.5 sont réalisés sur le diamant à différentes valeurs de la polarisation allant de 0,5 à 10 V. Le recalage en énergie permet de montrer que quelque soit la polarisation la partie haute énergie ne change pas.

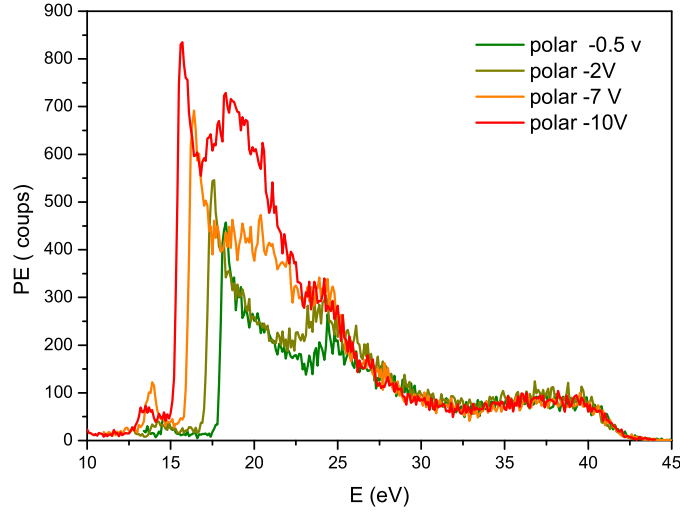


FIG. C.5 – Spectres de photoémission obtenus pour différentes tensions de polarisation sur le diamant avec l'harmonique 25 ( $h\nu=35,65$  eV)

Pour comprendre les changements qui interviennent il faut prendre en compte le fait que le spectromètre a un angle de détection maximum. De plus les conditions de passage (conservation de l'énergie et de  $\vec{k}_{//}$  composante de  $\vec{k}$  parallèle à la surface) de la surface imposent :

$$E_f = E - E_a \quad (C.1)$$

$$\sin(\theta_f) = \frac{\sin(\theta_i)}{\sqrt{1 - E_a/E}} \quad (C.2)$$

Le spectromètre a un angle maximum de collection  $\theta_{m0}$  (et supposé petit tel que  $\theta_{m0} \ll 1$ ) sans potentiel. Si on applique un potentiel négatif, les équations du mouvement de l'électron dans un champ électrique uniforme montrent que l'angle  $\theta_m$  augmente et vaut :

$$\theta_m(V_a) = \frac{\theta_{m0}}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{qV_a}{E - E_a}} \right) \quad (C.3)$$

La valeur maximale de  $\vec{k}_{//}$  est imposée par  $\theta_m(V_a)$  que l'on peut relier facilement à  $\theta_f$  :

$$|\vec{k}_{//}| = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{\theta_{m0}}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{qV_a}{E - E_a}} \right) \quad (C.4)$$

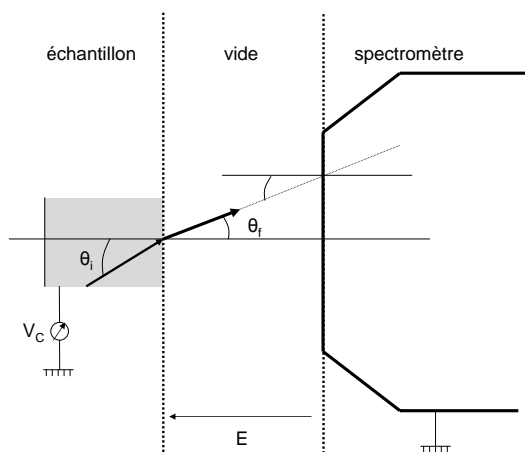


FIG. C.6 – Spectres de photoémission obtenus pour différentes valeurs de  $V_C$

La figure C.7 de droite représente la densité d'état dans le cas de bandes paraboliques (la structure utilisée pour les simulations des TDI). Le cas représenté correspond à un modèle en trois dimensions où  $k_y = \pi/2a$  et  $k_z = 0$ . En prenant une distribution de probabilité normale pour  $k_y$  et  $k_z$  il est possible d'obtenir une distribution des électrons qui sont détectables pour différentes valeurs de  $V_C$ . Il est évident d'après cette figure que la probabilité de détection vers les basses énergies progressent mais elle est "modulée" par la densité d'état. Ce fait explique les pics qui semblent apparaître sur les spectres expérimentaux lorsque l'on augmente le potentiel appliqué.

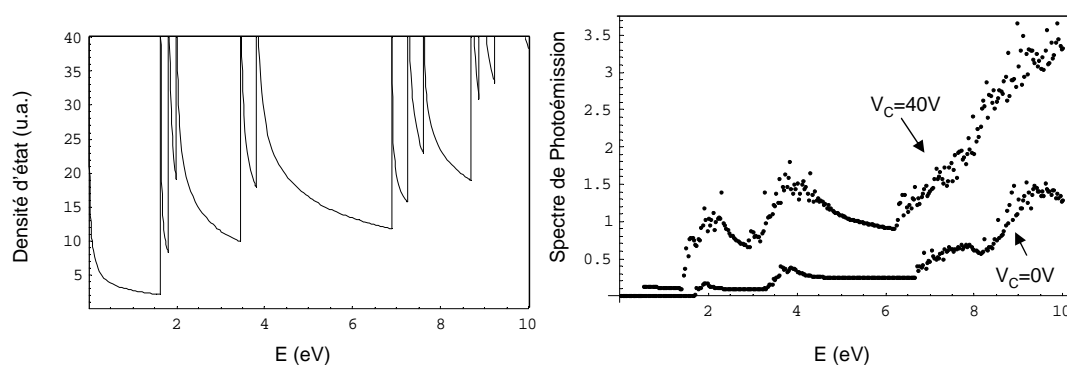


FIG. C.7 – à droite : densité d'état avec  $k_y = \pi/2a$  et  $k_z = 0$   
à gauche : probabilité de détection pour 2 valeurs de  $V_C$  : 0 et 40 V

# Bibliographie

[Huchital (1972)] D.A. Huchital and R.T.McKeon

"Use of an electron gun to reduce surface charge in X-ray photoelectron spectroscopy"

Appl. Phys. Lett. **20**, 158 (1972) [177](#)

[Briggs (1983)] D.Briggs and M.P.Seah

"Practical surface analysis", vol. 1

Wiley (1983) [177](#)



## Annexe D

# Systèmes laser LUCA et kHz du CELIA

Deux systèmes lasers différents ont été utilisés pour nos expériences. Bien que délivrant des impulsions de caractéristiques différentes ils fonctionnent sur le même principe. Un oscillateur génère des impulsions fs de faible énergie, quelques nJ par impulsion, qui sont ensuite amplifiées par la technique dite à dérive de fréquence (CPA, Chirped Pulse Amplification [[Maine \(1988\)](#)]). L'architecture est présentée sur les figures [D.1](#) et [D.2](#).

Pour les deux lasers le premier étage d'amplification est constitué d'un amplificateur régénératif (on se reportera à la référence [[Rullière \(1983\)](#)] pour une introduction aux technologies des lasers fs). Dans le cas du laser LUCA le second étage d'amplification comporte 1 amplificateur multipassage, l'impulsion étant recomprimée après cet étage. Les caractéristiques de l'impulsion après amplification sont récapitulées dans le tableau [D.1](#).

Le laser kHz comporte 3 étages d'amplification multipassages. Le nombre de passage étant de 4, 3 et 2 pour les étages successifs qui ont tous le même gain de 3 (c'est l'énergie de pompe qui varie). Après recompression les impulsions ont les caractéristiques résumées dans le tableau [D.1](#).



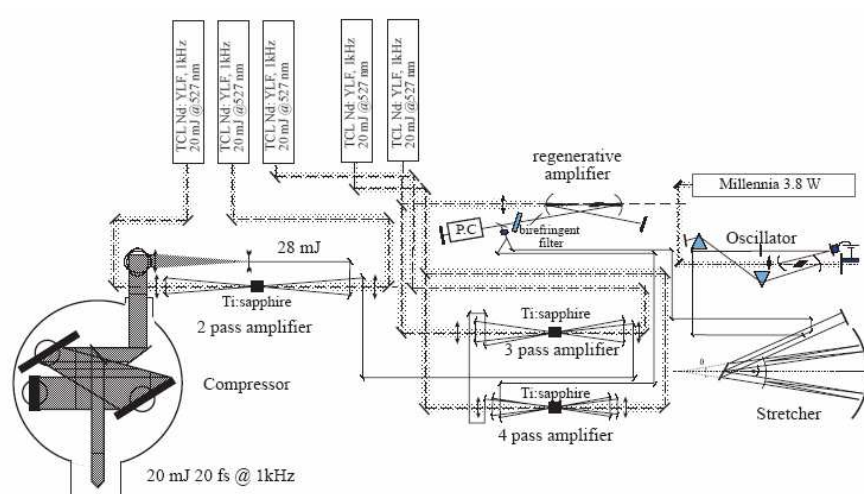


FIG. D.1 – Schéma du laser kHz du CELIA, extrait de [Bagnoud (2000)]

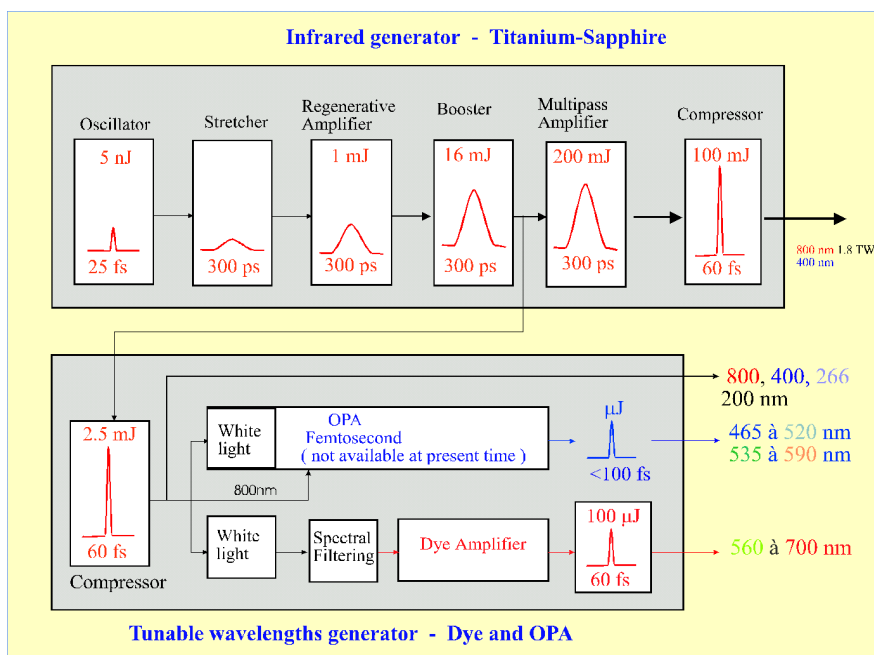


FIG. D.2 – Schéma de principe du laser LUCA d'après <http://www-femtodrecam.cea.fr/LUCA/MAP.HTM>

---

TAB. D.1 – Paramètres des impulsions laser LUCA (d'après <http://www-femtodrecam.cea.fr/LUCA/LUCA4.HTM>) et kHz CELIA (d'après <http://www.celia.u-bordeaux1.fr/?sec=laser>)

	LUCA	kHz CELIA
Taux de répétition (Hz)	20	1000
Durée de l'impulsion I.R. (fs)	60	20 (35 en routine)
Bande spectrale (nm)	20	100
Contraste temporel ps	$10^5$ à 5ps	$10^7$ à 10 ps
Contraste temporel ns	$>10^5$	$>10^5$
Energie/impulsion (mJ)	100	10
Stabilité en énergie (déviati on standard )	2%	
Puissance crête (TW)	1,7	
M2	3.6	



# Bibliographie

[Bagnoud (2000)] V. Bagnoud, F. Salin

"Amplifying laser pulses to the terawatt level at a 1-kilohertz repetition rate"  
Appl. Phys. B **70**, S165 (2000) [184](#)

[Maine (1988)] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, G. Mourou

"Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification"  
IEEE J. Quantum Electron. QE-24, 398 (1988) [183](#)

[Rullière (1983)] C. Rullière (ed.)

"Femtosecond laser pulses"  
Springer (1998) [183](#)

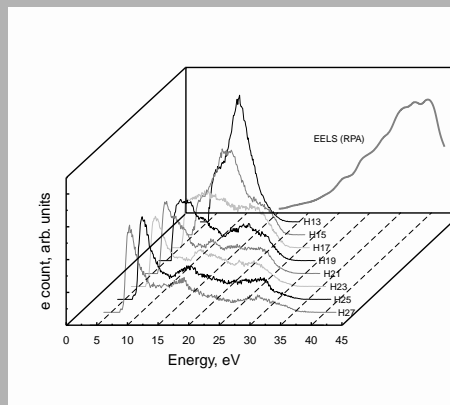


# Annexe E

## Liste de publication et articles

- "Radiation damages to amorphous-carbon optical coatings" SPIE Proc, soumis
- "Spectroscopy of transient conductivity in diamond induced by ultra-short laser pulses in the spectral range from IR to VUV" SPIE Proc., à paraître
- "Time resolved two-colour VUV-IR photoemission in wide band gap dielectrics" Phys.Stat.Sol.(c) 2 (1), 223 (2005)
- "Plasmon Channels in the electronic relaxation of diamond under high-order harmonics femtosecond irradiation" Laser Phys. Lett. 1-5, DOI 10.1002 (2005)
- "Photoconductivité et photoémission de diamant(s) sous irradiations XUV femtoseconde" J. Phys. IV 127, 131 (2005)
- "Creation of high energy electronic excitations in inorganic insulators by intense femtosecond laser pulses" Phys. Stat. Sol. (c), in press
- "Photoconductivity and photoemission studies of diamond irradiated by ultra-short VUV pulses" Appl. Phys. B 78 (7-8),1001 (2004)
- "Observation of high energy photoelectrons from solids at moderate laser intensity" Appl. Phys. B 78 (7-8),989 (2004)
- "Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics : measurement and modelisation of crater profiles" Appl. Surf. Sci. 186, 304(2001).

**Abstract:** We used high order harmonics of a femtosecond titanium-doped sapphire system (pulse duration 25 fs) to realise Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) measurements on diamond. The UPS spectra were measured for harmonics in the range 13 to 27. We also made *ab initio* calculations of the electronic lifetime of conduction electrons in the energy range produced in the UPS experiment. Such calculations show that the lifetime suddenly diminishes when the conduction electron energy reaches the plasmon energy, whereas the UPS spectra show evidence in this range of a strong relaxation mechanism with an increased production of low energy secondary electrons. We propose that in this case the electronic relaxation proceeds in two steps: excitation of a plasmon by the high energy electron, the latter decaying into individual electron-hole pairs, as in the case of metals. This process is observed for the first time in an insulator and, on account of its high efficiency, should be introduced in the models of laser breakdown under high intensity.



UPS spectra of diamond obtained with harmonics 13 to 27 of a Ti/saph femtosecond laser

© 2005 by Astro Ltd.  
Published exclusively by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

## Plasmon channels in the electronic relaxation of diamond under high-order harmonics femtosecond irradiation

J. Gaudin,<sup>1</sup> G. Geoffroy,<sup>1</sup> S. Guizard,<sup>1</sup> V. Olevano,<sup>1</sup> S. Esnouf,<sup>2</sup> S.M. Klimentov,<sup>2</sup> P.A. Pivovarov,<sup>2</sup> S.V. Garnov,<sup>2</sup> P. Martin,<sup>3</sup> A. Belsky,<sup>3</sup> and G. Petite,<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642, CEA/DSM, CNRS/SPM et Ecole polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex, France

<sup>2</sup> General Physics Institute of the RAS, 38 Vavilov St., 119191 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Laboratoire CELIA, UMR 5107, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Liberation, F-33405 Talence, France

Received: 10 January 2005, Accepted: 14 January 2005

Published online: 24 January 2005

**Key words:** electronic relaxation; laser breakdown; photoelectron spectroscopy; diamond

**PACS:** 71.20.-b, 72.10.-d, 77.90.+k, 78.47.+p

### 1. Introduction

The nature of the mechanisms of electronic relaxation is central to the problem of the breakdown of optical materials under high laser intensity. If in the nanosecond regime, there is a general agreement about a model in which, because the energy is slowly injected in the electronic system, it can be transmitted to the phonon system, the electrons basically staying in thermal equilibrium with the lattice. The situation is more intricate in the case of femtosecond irradiation. It is known that in this case transient out-of-equilibrium situations are common, with electrons

reaching energies of tens of eV, the lattice still being at room temperature [1,2].

Such “hot” electrons can redistribute their energy within the electronic system, and there is still a living debate concerning the contribution of the avalanche mechanism to the free-electron density [3,4] induced in the material by the laser excitation, the answer depending on the choice of the threshold energy for “impact ionisation” and the type of model used (rate equations or full treatment of the collision integrals in a formalism based on the Boltzmann equation).

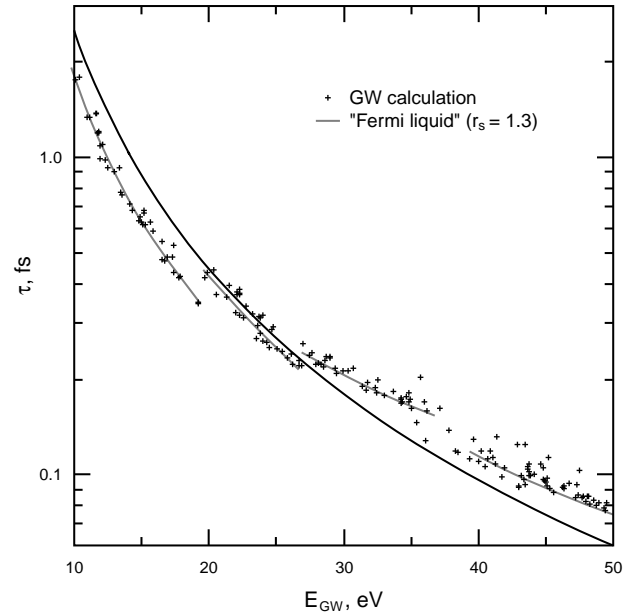
\* Corresponding author: e-mail: guillaume.petite@polytechnique.fr

This issue of electronic relaxation channels is not specific to the problem of laser excited materials. It is at the base of a spectroscopy known as “Electron Energy Loss Spectroscopy” (EELS), and is for instance also central to electron microscopy of insulators. Thus a large amount of information is available there, that has been barely considered by the laser community, with the exception of the pioneering work of the IBM group [5 and references therein] on electron transport in SiO<sub>2</sub> layers. The question we would like to investigate in this paper is that of the plasmon excitation as a collective mechanism of the electron energy loss. Indeed, it is known to be a significant (if not dominating) energy loss channel for high energy electrons, and surprisingly enough, it is never considered in laser-solid interaction models, the individual excitation of secondary e-h pairs being the only mechanism discussed.

Quite obviously, one should be cautious not to directly apply information derived from EELS, which uses high energy electrons (tens of keV, if not hundreds), for which a 10 eV (individual e-h excitations) to 50 eV (plasmons) energy loss is negligible, to electrons with a few tens of eV of energy (the case of a femtosecond laser excitation, close to the Optical breakdown Threshold – OBT) which may be able to excite plasmons, but will practically loose all their energy doing so. Therefore the control of the excitation spectrum is essential, and direct use of a femtosecond laser is not the best tool for this purpose. In the following, starting from the fact that titanium doped sapphire excitation of insulating samples at intensities in the range of TW·cm<sup>-2</sup> produces electrons with typically 30 eV of maximum kinetic energy [6], we used as an excitation source the high order harmonics of such a laser, which can produce electrons with similar kinetic energies, but whose spectrum can be controlled by changing the order of the harmonics. The energy of free electrons resulting from such an excitation is monitored using photoelectron spectroscopy. We present here first results obtained on diamond, a material that was selected both because of its important applications to detection of ionising radiation [7] – which of course involves electron transport – but also because the first *ab initio* calculations of the electronic lifetime – which is determined, for its electronic part, by the energy loss mechanisms we discussed above – have been realised, and will be presented below.

## 2. Lifetime calculations

Theory of excited electronic states recently made significant progresses [8], so that it is now possible to obtain through *ab initio* calculations theoretical values of the lifetime of electronic excitations, as determined by the different types of electron-electron interactions that we mentioned above. In practice, one starts from the determination of the quasi-particle (the correct designation of the “con-



**Figure 1** GW electronic lifetime of excited electrons in diamond. The continuous curve shows for comparison the prediction of a “Fermi liquid” type calculation, using the electronic density of diamond. The black lines are added by hand as a guide to the eye

duction electrons” that we mentioned above) self-energy operator expressed in the “GW” approximation [9]

$$\Sigma^{GW}(r_1, r_2, \omega) = \frac{i}{2\pi} \times \int d\omega' G^{DFT-LDA}(r_1, r_2, \omega - \omega') W^{RPA}(r_1, r_2, \omega'), \quad (1)$$

where  $G$  is the quasi-particle Green’s function and  $W$  a screened Coulomb interaction (in Eq. (1) and hereafter, the upper indices express the approximation in which the quantities are evaluated - 19 special k-points in the irreducible Brillouin zone are used for the evaluation of these quantities, which must include high symmetry points). One calculates the integral (1) using a Gauss-Legendre quadrature, with 30 Gauss knots. The self-energy is then evaluated in a number of discrete points on the imaginary frequency axis (12 points on a linear mesh between 0 and 200 eV). An analytical continuation of  $\Sigma^{GW}$  into the whole complex plane is then obtained using a Pade approximant  $P(\omega)$ , since one is interested in quasi-energies that lie close to the real axis. The interest of starting from the imaginary axis is that the function  $\Sigma^{GW}(\omega)$  is more regular there. The quasi-particle energy is then obtained by solving the equation

$$E_{QP} = E_{KS} - E_{xc}^{LDA} + P(\omega = E_{QP}), \quad (2)$$

where  $E_{KS}$  and  $E_{xc}$  are respectively the Kohn-Sham and exchange-correlation energies. To do so, one uses



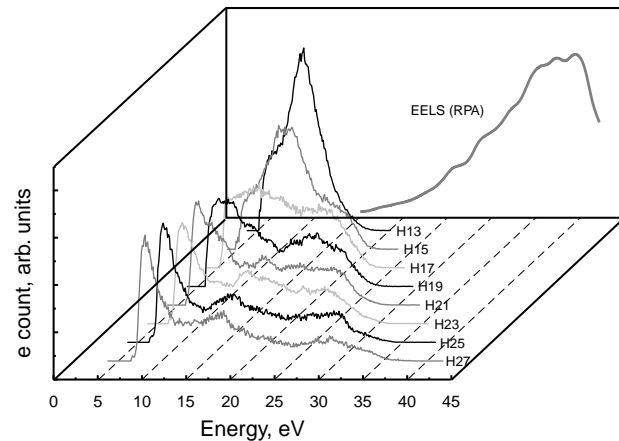
the Newton-Raphson method (starting from  $\omega = E_{KS}$ ), an iterative method, which is stopped when the precision reached is better than 0.001 eV. Finally, the quasi-particle lifetime is calculated as

$$\tau^{-1} = 2\Im(E_{QP}) . \quad (3)$$

Since we are neglecting the ionic degrees of freedom in the self-energy (1), the resulting lifetime accounts only for electronic decay channels (e.g. decay by emission of plasmons, e-h pairs, Auger processes). Phonon emission decay and scattering with defects and impurities are neglected. Therefore the lifetime is meaningful only where electronic processes dominate, i.e. far away from the Fermi level. Fig. 1 shows the results of such a calculation in the case of diamond, where we concentrated on the 10-50 eV region, which is of interest here (the origin of energies is taken at the top of the valence band), because electronic scattering dominates.

The results are compared with the predictions of a Fermi liquid model using the parameters of diamond, with which they show significant differences, but staying within the same order of magnitude. The purpose of this figure is to make two remarks:

- the electronic lifetime is very short, typically 0.5 fs at a 10 eV of energy in the conduction band (bandgap subtracted from GW energies of Fig. 1). This allows a very rough estimation of the electron mean free path (using free-electron parameters), which is of the order of the nm. Using the more correct parameters (which requires to enter into the details of the diamond band structure) one can assume that this quantity will somewhat increase (the electron effective mass is smaller than unity) but by less than one order of magnitude. In the following experiment, we will use harmonics whose penetration depth ranges from typically 5 to 15 nm. We can then safely assume that many of the electrons composing the photoemission spectrum (but clearly not all of them) will have been subject to at least one interaction. One thus expects the electron spectra to be a combination of the direct excitation spectrum and of relaxed electrons;
- the general behaviour is not very different from the Fermi liquid one, but some differences are clearly visible. We can identify four regions with a rather regular behaviour, with three transition zones: at 20 eV, a sudden increase (typically 20% ) of the lifetime, and a somewhat smaller at 26 eV, which we attribute to band structure effects. More important for us here is the rather rapid decrease (by about 30% ) observed around 35 eV, which, once the bandgap energy retrieved, corresponds almost exactly to the diamond Drude plasmon energy (31.5 eV). In fact this transition region exactly coincides with the plasmon peak found in an RPA calculation of the EELS spectrum, but one should remember that such a calculation is made for a high electron initial energy, so that it does not directly apply to



**Figure 2** UPS spectra of diamond obtained with harmonics 13 to 27 of a Ti/saph femtosecond laser. The spectrum on the back panel is the result of the EELS calculation mentioned in Sec. 2

the situation we investigate. But the lifetime calculation does, and it also shows a quite significant effect in this region.

Let us finally note that these features only appear if, among the 19 k-points employed for the calculation, we include high-symmetry points, a sign that symmetry of diamond is of importance here, which deserves some further investigations.

### 3. Experimental setup and results

The photoelectron energy spectra (UPS) of diamond were measured using as an excitation source harmonics 13 to 27 of the CELIA laser (in University Bordeaux-I). The sample was a type IIa single-crystal of high purity, with dimensions  $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ . Prior to the experiment, its defect content was checked using EPR spectroscopy, which revealed very few dangling bonds and practically no P1 centres, meaning a very low content of nitrogen.

The harmonics were selected using a low resolution grating, which allowed to minimise the unavoidable pulse lengthening. The pulse duration, starting from the 25 fs corresponding to the laser, is estimated to about 1 ps. The repetition rate was 1 kHz

The sample was placed in a UHV vessel, and irradiated by the harmonics using a p-polarisation. It was heated to a temperature of about 300°C, in order to provide enough conductivity to allow compensation of the charge left by the emitted electrons between two laser shots, which permit to cancel the energy shifts otherwise observed during the acquisition of one spectrum. The spectrometer used was a CLAM-IV hemispherical electrostatic spectrometer (mean radius: 150 mm) with a wide aperture (12°) collection optics. 5 eV pass energy was employed, which corresponds to an energy resolution of much less than 0.1 eV.

Fig. 2 shows the photoelectron spectra measured in the experiment. They have been normalised to a constant number of electron in the different spectra. The spectra shown of Fig. 2 are raw (we only subtracted a low energy peak corresponding to electrons emitted by the heating filament, which is also present without any harmonics impinging on the sample). One observes a progressive shift of the onset of the spectra by about two eV appearing during the experiment (spectra were acquired starting from H13 to H27), which is most probably due to loading of deep traps by filament electrons, which shifts the sample Fermi level, and thus the contact potentials. Since this shift does not seriously affect the conclusions of this paper, we chose not to correct it. Otherwise, given the 5.5 eV indirect gap of diamond, one sees that within a few tenths of eV (most likely due to residual contact potentials), the onset of the UPS spectrum for H13 is in reasonable agreement with the expected energy.

#### 4. Discussion and conclusions

The photoelectron spectra of Fig. 2 show a quite noticeable evolution in their shape when the harmonics index increases. There is also some amplitude evolution, but it mainly reflects the evolution of the ratio between penetration depth of the radiation and escape depth of the electrons, and would require for its discussion a realistic calculation of both the excitation spectrum and the transport to the surface, both possible but beyond the scope of this paper. We thus concentrate hereafter on the main qualitative features.

The spectrum obtained with harmonic 13<sup>th</sup> essentially shows a main peak around 10 eV and a low number of band edge electrons. Let us point out here that there is no simple hand-waving argument allowing to decide of the structure of a spectrum like this one when one deals with complicated band structures (which is the case here). The calculation is feasible but not yet available. We just note that 10 eV corresponds typically to the centre of the first conduction band of diamond, the only one which can be excited in this case [10]. We also note that the photon energy is here of 20.5 eV, yielding maximum energies in the CB for the excited electrons of 15 eV, in principle large enough to allow secondary e-h pairs excitation. Obviously this does not affect significantly the spectrum. One could understand this as an effect of the low penetration depth (so that the probability for an electron to escape without interacting with the others is still high) and also on account of the fact that only a small number of the excited electrons (those excited above the threshold energy, that is here typically between 1.5 and 2 times the bandgap above the minimum of the CB) are able to excite secondary e-h pairs. The spectrum obtained with H15 roughly presents the same structure, except for a high energy tail which naturally results from the increase of the photon energy (and corresponding to excitation of states in a second conduction band of diamond, separated from the first one by a

small bandgap close to 1 eV [11]). The peak at 10 eV is still clearly visible. On the contrary, the spectrum obtained with H17 appears almost flat, the feature at 10 eV being still visible, but attenuated. The low energy electrons, whose contribution appears stronger can originate from relaxation processes, but in the case of H17, can still be obtained by direct excitation of states in the bottom of the valence band.

Some other experimental evidence is available concerning the generation of secondary e-h pairs in this photon energy range, from results recently obtained of the pulsed photoconductivity induced in diamond by high order harmonics [12]. This method allows to measure the efficiency of a femtosecond harmonic pulse in terms of total e-h pair excitation, and thus to detect an eventual multiplication mechanism. It was shown that this efficiency increases in diamond from H9 to H13 (which would be in accordance with the individual secondary pair excitation mechanism) but then decreases from H13 to H17. This is a proof that the mechanism of secondary pair creation is more complicated than the simple model usually used in the different laser-breakdown models, and it was suggested that band structure effects could play a significant role [13], but some other possible explanations are also considered. Though the spectra of Fig. 2 cannot be directly compared to such photoconductivity measurements, they certainly bring no contradictory evidence (such as the appearance in this harmonic range of a significant secondary peak).

Starting from H19 and up to H27, one observes a general behaviour which can be described as follows: appearance of a strong low-energy (secondary) peak, which is accompanied by an obvious deficit of high energy electrons, when the evolution of the spectrum extension is compared to that of the photon energy (the maximum possible energy is indicated by the end of the solid line). Let us note here that the simple fact that electrons are measured near the bottom of the CB is a clear evidence of some relaxation process. If one takes, e.g., H19 with photon energy of 30.5 eV, it cannot excite electrons with energy of less than 10 eV (on account of the 20 eV total width of the valence band). Let us point out that in diamond, the electron-phonon coupling is quite low (hence its excellent carrier mobility) so that the relaxation mechanism is most likely essentially of electronic origin.

From Fig. 2, it follows that a quite efficient relaxation mechanism sets in this energy range. It is remarkable that this occurs for a range of harmonics in which the maximum energy of the excited electrons is located in the region of the plasmon energy loss. We therefore consider Fig. 2 as an evidence of the existence of an electronic relaxation mechanism, which was so far disregarded in the framework of laser-solid interaction, by which secondary e-h pairs are created through an indirect channel: first, excitation of a plasmon (at the origin of the consumption of high energy electrons), which further decays into individual pairs (which form the low energy peak clearly visible on the corresponding spectra of Fig. 2). Decomposition of

plasmons in a sum of individual excitations is a known phenomenon in metals' physics [14] and it has no reason not to apply to the case of insulators.

Let us consider some arguments that could be raised against such an interpretation. A first one is that the above observations result from the rapid decrease of the electron mean free path in this energy range. This is in fact true, but it is just a consequence of the electron scattering processes (whatever they are), so that this is not another interpretation, but only another way of depicting the physical processes we have been discussing. Another one is that the relaxation mechanism does not need to be collective, but could simply be a sequence of individual e-h pair excitations. This possibility should certainly be seriously considered, but there are a number of arguments against it: first this should occur for lower harmonics (certainly in the case of H17) and both the moderate evolution of the spectrum in this range, and the results of ref [12] indicate that this process is not so efficient, and one does not see why the efficiency should increase while the number of elementary events increases. Second, lifetime calculations (see Fig. 1), which only involve single events, (plasmon or individual pair excitations) show that something is happening in the plasmon energy loss region. Finally the shape of the EEL function shows that plasmon excitation is much more efficient than single pair excitation (whose probability is typically represented by the curve amplitude in the 10 eV region), but this will be a definite proof only when such a calculation will be available for low energy electrons.

As a conclusion, we have brought a number of indications, both experimental and theoretical, that an electronic relaxation channel that was so far disregarded in the framework of laser-solid interactions (and particularly in that of laser breakdown of optical material under irradiation by high intensity femtosecond pulses) may be of importance, and even dominating. This relaxation channel consists in plasmon excitation by the high energy electrons, followed by the decay of this plasmon into low energy individual e-h pairs.

We have shown that photoelectron spectroscopy using high order harmonics, which allow to control the excitation spectrum, is a useful tool for investigating such questions, but also that the interpretation of the spectra

is a complicated matter. Comparison of the experimental spectra with the results of *ab-initio* calculations of the excitation spectrum, which are now possible, would certainly greatly improve our understanding of the problem. Experimentally, measuring the photoconductivity induced by high order harmonics in the same range, which allow a measurement of the total bulk concentration of carriers induced by the excitation, would also be of great interest.

*Acknowledgements* The authors acknowledge the support of INTAS program n° 01-458 and of a Franco-Russian PAI (n° 04527 ZM). J.G. acknowledges the support of Region Aquitaine.

## References

- [1] S.D. Brorson, A. Kazeroonian, J.S. Moodera, et al., Phys. Rev. Lett. **18**, 2172 (1990).
- [2] P. Daguzan, S. Guizard, K. Krastev, et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 2352 (1994).
- [3] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, et al., Phys. Rev. B. **53**, 1749 (1996).
- [4] B. Retfeld, Phys. Rev. Lett. **92**, 187401 (2004).
- [5] D. Arnold and E. Cartier, Phys. Rev. B **46**, 15102 (1992).
- [6] A. Belsky, P. Martin, H. Bachau, et al., Europhys. Lett. **67**, 301 (2004).
- [7] P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer, et al., Phys. Stat. Sol. A. **185**, 167 (2001).
- [8] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).
- [9] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [10] G.S. Painter, D.E. Ellis, and A.R. Lubinsky, Phys. Rev. B **4**, 3610 (1971).
- [11] J. Ihm, S.G. Louie, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **17**, 769 (1978).
- [12] J. Gaudin, G. Geoffroy, S. Guizard, et al., Appl. Phys. B **78**, 1001 (2004).
- [13] J. Gaudin, G. Geoffroy, S. Guizard, et al., Proceedings "UVX 2004", St Etienne (France) June 7-10 2004, to be published in Journal de Physique IV (in French); V. Olevano, B. Arnaud, L. Reining, and G. Petite, Workshop on "Theoretical challenges of 4th generation light sources", Trieste, May 24-25, 2004.
- [14] P.C. Gibbons, Phys. Rev. B **17**, 549 (1978).

# Spectroscopy of transient conductivity in diamond induced by ultra-short laser pulses in the spectral range from IR to VUV

S.M. Klimentov<sup>\*a</sup>, J. Gaudin<sup>b</sup>, S. Guizard<sup>b</sup>, P.A. Pivovarov<sup>a</sup>, S.V. Garnov<sup>a</sup>,  
S. Esnouf<sup>b</sup>, G. Petite<sup>b</sup>, B. Carre<sup>c</sup>, P. Martin<sup>c</sup>

<sup>a</sup>General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>b</sup>Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

<sup>c</sup>Physique a Haute Intensite, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

## ABSTRACT

Photoconductive properties and relaxation of free charges in high pure natural and CVD diamond were investigated and compared in the spectral range 1.5-30 eV using a variety of pulsed laser sources including harmonics of radiation of 50 fs Ti:Sa laser. The resulting spectra were compared to experimental data in surface photoemission and speculated in terms of free carriers multiplication, effect of the surface layer, saturation of absorption, trapping of carriers and the following charge transfer between deep electron centers.

**Keywords:** diamond, laser induce conductivity, reflection, electron emission, VUV pulses, energy relaxation, deep traps

## 1. INTRODUCTION

In many respects diamond is considered as an ideal material for electronic devices employing plasma of free carriers induced by pulses of harsh radiation or ultra-short laser pulses. High purity natural single crystals and synthesized diamond materials are featured by high mobility of free charge carriers ( $500\div 2000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), extremely low initial conductance ( $10^{-14}\div 10^{-16}\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), considerable electrical strength and ability to withstand high fluxes of radiation without modification and radiation defect formation<sup>1</sup>. Recent progress in CVD technology of polycrystalline diamond already allows production of relatively cheap diamond-based devices on a commercial scale<sup>2</sup>. So, comparison of photoelectric properties of the natural and CVD materials is much of importance, especially in terms of fast excitation and energy relaxation dynamics, which can be explored only using short enough pulses of exciting radiation in the maximum wide spectral range. At that, very little information related to electron dynamics in VUV range can be found in literature where researchers concern mostly VUV reflectivity<sup>3,4,5</sup> or role of impurity content at sub-band-gap CW photo-excitation<sup>6,7</sup>.

In the present research, such comparison was performed both: for VUV optical quanta, energy of which exceeds the direct band gap of diamond (7 eV), and where high energy relaxation mechanisms inside the conduction band are mostly in the scope of the following discussion; and for smaller quanta of laser radiation. In the last case impurities and intrinsic imperfections become of importance manifesting themselves in much greater variation of photoconductive properties of different diamond samples and introducing strong dependence of the properties on prehistory of laser exposure and even on low intense ambient illumination. To introduce large amount of well controlled defects in the diamond lattice, we exposed some of the samples to high energy electron beams and looked for modification of their photoconductive properties.

Having at our disposal intense laser sources, we paid additional attention to non-linear effects in diamond such as multi-photon transitions over the band gap of the crystal and saturation of absorption in the surface layer under intense VUV exposure. The last was observed using both: reflectivity measurements and by means of a transient photoconductivity technique.

---

\* [kliment@kapella.gpi.ru](mailto:kliment@kapella.gpi.ru)

## 2. EXPERIMENTAL EQUIPMENT AND METHODS

### 2.1 Lasers

The experiments using harmonics of femtosecond Ti:Sa laser were run on the LUCA laser facility (CEA Saclay) delivering 50 fs high contrast pulses with the energy up to 20 mJ. The conventional harmonics H2-H4 of the incident 800 nm radiation were obtained using non-linear crystals and a dye laser operating at 654 nm, while the higher order odd harmonics H5-H19 were generated in the pulsed gas jet<sup>8</sup>. The last configuration is shown on Fig.1 where argon or xenon jet is located in the beam waist of the 5 m focal length lens, which enabled generation of  $\sim 10^{10}$  photons per pulse for the harmonic H15. The resulting beam, including the incident radiation and the generated harmonics, was then directed to the grating monochromator and focused by the toroidal mirror to the slit selecting one particular harmonic. Rotating of the grating allowed to choose the desirable VUV component which then appeared in the measurement chamber where transient conductivity or reflection experiments were performed. Duration of the delivered laser pulses was extended due to the grating and reached 500 fs. The entire facility was assembled in a set of joint vessels and kept under vacuum.

Spectral dependences of transient conductivity in CVD and natural diamond samples were also investigated in the continuous range of wavelengths using an OPO, tunable through the visible range of spectrum (440-680 nm). Duration of pulses generated by the OPO (1.5 ns) was consistent with conductivity relaxation time in pure diamond (1-2 ns) which allowed investigation of the defect induced photoconductivity at low incident intensity.

### 2.2 Experimental methods

The transient photo-conductivity technique (TPC), extensively used in our experiments, implied measurement of transient current through diamond samples (0.4×4×4 mm plates of high pure CVD polycrystals and type IIa natural crystals) either inserted into a PC cell or located in front of it, as shown on Fig. 1, and exposed to laser pulses. Detailed description of this method can be found in literature related to fast photoelectron processes in dielectrics and wide band-gap semiconductors<sup>9,10,11</sup>. We briefly reproduce here some basics to provide better understanding of the results and peculiarities introduced by absorption in diamond in such a wide spectral range. Essentially, only a small area within the sample plates was irradiated (from 30  $\mu$ m to 2 mm in diameter). The cell consisted of two electrodes without contacts to the sample which, contrary to conventional PC using ohmic connections to the photoconducting material, allowed to measure short peaks of displacement current through the load resistor when a high voltage pulse (up to 3 kV, 50  $\mu$ s) was applied synchronously with the incident laser pulse. The short TPC trace was caught and stored by a broad-band digital oscilloscope (2 GHz bandwidth). The typical TPC pulse measured in diamond is shown on Fig. 2. Here, information on photo-excitation and conduction processes can be derived from the following parameters: the peak amplitude, its intensity dependence, shape and duration of the rear front. The amplitude voltage of the conductivity pulse is given by an equation

$$U_{pc} = \frac{eU_0R}{L^2e} (m_e N_e + m_h N_h) a j (t_c / t_p), \quad (1)$$

where  $e$ ,  $\epsilon$ ,  $m_e$  and  $m_h$  are: charge of electron, permittivity of diamond (5.7), drift mobility of generated electrons and holes (1000-2000  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  in the purest samples), the total number of which is given by  $N_e$  and  $N_h$ . Parameters  $U_0$ ,  $R$  and  $L$  are, correspondingly, the applied voltage (typically 1.5 kV), load resistance and distance between the electrodes (3÷10 mm). The coefficients  $a$  and  $j$  take into account deviation of the applied field configuration from the homogeneous one ( $a = 1$  for the flat capacitor) and ability of the measurement circuit, and of the oscilloscope, to transmit and measure TPC pulses as short as  $\tau_p$  ( $j = 1$  when the shortest pulses  $\tau_c$ , acquired by the measurement circuit without distortion of amplitude, are shorter than  $\tau_p$ ). As seen, the amplitude is directly proportional to the number of free carriers induced in the material by laser radiation, which enables distinguishing of single photon transitions from multiphoton absorption processes using intensity plots of TPC: the intensity dependence is linear in the first case and quadratic when two quanta are absorbed simultaneously. Duration and shape of the rear front of the TPC pulse allows to quantify free charge relaxation dynamics, for example, to measure lifetime  $\tau_r$  of free electrons and holes in the conduction band. Principal limitation onto transient PC measurements is imposed by space charge formation in the laser irradiated domain of the sample. This inhomogeneous charge density profile, caused by displacement of free charge carriers and their following trapping, introduces an inner screening field, direction of which is opposite to the external electric field applied to the sample for the measurements. Obviously, the screening field have to disappear by the moment of the next laser shot, not do

reduce the measured TPC values. Such relaxation of the screening field fortunately happens by itself in diamond, at room temperature and illumination conditions, and takes from few to several tens of seconds, depending on initial concentration of free electrons and holes. When the initially generated concentration is too high, the screening field sets up before the conductivity phases out i.e. within the characteristic screening time  $\tau_s$  which can be estimated as

$$t_s = ee_0/nem , \quad (2)$$

where  $n$  is concentration of the free charges. If  $\tau_s < \tau_r$ , the electric pulse shape cannot be measured correctly. This limitation starts effecting TPC measurements in diamond when concentration exceeds  $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . When  $n$  exceeds  $\sim 10^{13} \div 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , the screening is so fast that the measured peak voltage is effected ( $j < 1$ ), but even in this case, the comparative and spectral measurements using TPC are still possible. The effect of screening field can be reduced by exposing larger spots on the sample surface.

Similar Ti:Sa laser system generating 25 fs pulses at the repetition rate of 1 kHz with frequency conversion in a gas jet was used for photo-electron spectroscopy of natural diamond (CELIA laser in the University Bordeaux-I). The sample was put in a UHV vessel, and exposed to p-polarized VUV pulses (harmonics from H13 to H27). Their duration was estimated to be 1 ps. The sample target was heated to the temperature of about 300°C, in order to provide enough conductivity for compensation of the space charge left by the emitted electrons between two laser shots. Energy of the emitted electrons was measured by CLAM-IV, the hemispherical electrostatic spectrometer (mean radius : 150 mm) with a wide aperture collection optics (12°). 25 eV pass energy was employed, which corresponds to an energy resolution of less than 0.1 eV.

EPR spectroscopy was used in the research as a complimentary tool to reveal defect content of diamond samples and possibly to follow variation of population of the existing defects, such as nitrogen donor center (P1) and vacancy-like structure, qualified in literature as “dangling bonds”<sup>12</sup>. Prior to the TPC and photoemission experiments, the natural single crystal and CVD polycrystalline samples were checked by means of EPR (X- and Q-band frequency ranges), which showed: few dangling bonds and practically no P1 centers in the first one (concentration of nitrogen below  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ); and bigger dangling bond content and concentration of P1 up to  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in the CVD materials. To eliminate surface conductivity of diamond, all the samples were annealed in oxidizing atmosphere before TPC measurements.

### 3. RESULTS OF MEASUREMENTS AND DISCUSSION

#### 3.1 VUV spectra of conductivity and photoemission

Measuring VUV spectra of transient conductivity in natural and CVD diamond we aimed to clarify, to some extent, mechanisms of relaxation of high energy which a free electron acquires immediately after absorption of VUV quantum of radiation. This thermalization process is known to be fast and multi-step, taking typically few portions of a picosecond, so we did not hope to reveal it in details using relatively slow TPC tools (100 ps in the fastest realization up to now), but we did expect to observe multiplication of free charge carriers, if such relaxation proceeds through the impact ionization stage<sup>13</sup>. Indeed, the quanta we had at our disposal (up to 30 eV) exceeded several times the band-gap width of the material (both kinds: indirect gap of 5.5 eV, and the direct one of 7 eV). The energy range allowed by the electron photoemission experiment was even broader (up to nearly 50 eV), which, in spite of smaller energy converted into the higher harmonics, was provided by counting of the emitted electrons within multiple exposures of the sample and also by the high repetition rate of the laser pulses.

To derive a photoconductivity spectrum, plots of TPC voltage were first measured for each particular harmonic versus the photomultiplier voltage (see Fig. 1) used as an energy reference. One of such plots, measured for CVD diamond at the harmonic 13, is shown on Fig. 3 in the double logarithmic scale. The TPC dependence is nearly linear, which indicates single photon band-to-band transitions. Then, the set of such plots, obtained for the harmonics H9-H19, was used to obtain values of “normal” photo-conductivity voltage corresponding to a chosen number of incident quanta. The normalization procedure took into account spectral characteristics of photomultiplier and variation of reflectivity of diamond in the same spectral range. The obtained normal TPC values allowed to build spectra for CVD and natural crystals shown on Fig. 4 $\tau$ . The measured photoemission efficiency and penetration depth for VUV radiation<sup>4</sup> are shown on the same graphs for comparison. High energy of quanta and absorption of radiation within a thin surface layer made especially important distinguishing

between conductivity and emission contributions into the measured signal. On the one hand, the experimental conditions, including *s* polarization of incident radiation, locating of electrodes behind the sample plate, the profile of external electric field were arranged to minimize possible effect of emission. On the other hand, the reversible screening due to space charge formation, discussed above, stood for dominating of true photo-conductivity. The emission efficiency decrease monotonously on the plot Fig. 4a as the penetration depth grows, while all the TPC spectra reveal a maximum in the vicinity of H13 (20.2 eV).

Such a spectrum of photo-conductivity can be attributed neither to multiplication of free charge carriers via impact ionization, which would result in step-like growth of quantum efficiency, nor to radiation defect formation, known to appear in diamond at the energy exceeding 80 eV. Similar to Ge and Si, the energy structure of diamond has the indirect band-gap with nearly parabolic valence and conduction bands. One should expect that conditions for impact ionization obey the same rules in these materials, the energy threshold in which was shown to be in the range  $3\div 4E_g$ <sup>14</sup>. Taking into the direct band-gap width in diamond ( $E_g = 7$  eV), we can expect multiplication of electrons starting from 21÷28 eV. In fact, the results of photoelectron spectroscopy experiments provide the first evidence for fast energy redistribution starting only from 32 eV (harmonics 23), which is illustrated by spectra on Fig. 5. We see that portion of low energy electrons in the spectrum drastically increases at this point. The maximum of conductivity observed in the spectrum Fig. 4 can be preliminary attributed to an effect of a thin sub-surface layer deposited at a depth 2÷2.5 nm, which manifests itself either in higher mobility of charges here or in their longer life-time.

### 3.2 Non-linear reflection and absorption at the band-gap edge

The harmonics H5 (160 nm) generated in gas jet by femtosecond pulses appeared to be convenient to observe effects related to non-linear reflection in diamond. On the one hand, efficiency of harmonic generation was higher for H5 and the resulting energy output reached 3  $\mu$ J, while on the other hand, it allowed using the lithium fluoride optics for focusing of incident radiation. The portion of the beam reflected from the focusing lens provided an additional energy reference channel for the second photomultiplier which was not coupled to reflection from the diamond surface. Two reflected signals and the conductivity voltage could now be simultaneously measured. When the focused beam spot was large enough at the surface of the sample (natural diamond type IIa), the reflection plot was perfectly linear versus the incident energy and the reflection coefficient was measured to be  $R_0 = 25\%$ , which is reasonably close to the published data (30%)<sup>3</sup>. At focusing into a spot of 30  $\mu$ m in diameter, the reflection from diamond surface become non-linear and decreased at the higher incident energy, as seen from Fig. 6. The TPC dependence measured in the same energy range (Fig. 7.) was obtained using the reflection from the lens as energy reference; it shows additional increase of the voltage. The dashed lines are applied to reveal this trend more clearly. We see that the conductivity plot deviates nearly three times from the initial trend, which cannot be explained by reflectivity variation, as the resulting growth of the deposited laser energy does not exceed 15%.

It should be stressed, that conductivity and reflection dependences were reversible and the initial level of signals restored at low energy flux without annealing or waiting for relaxation of any sort. This fact looks surprising by itself because we did not observe any ablation or graphitization of the surface layer<sup>15</sup> achieving energy density of  $\sim 0.3$  J/cm<sup>2</sup> and free carrier concentrations comparable to concentration of carbon atoms in the lattice. Indeed, taking into account the penetration depth of  $\sim 20$  nm we obtain, in the first approach, the estimated value of  $\sim 2 \cdot 10^{23}$  cm<sup>-3</sup>, while the atoms are located at the density of  $2.1 \cdot 10^{24}$  cm<sup>-3</sup>. At such a big concentrations, taking place without damage, nonlinear absorption processes should inevitably occur, influencing first of all reflectivity of the material.

Assuming Drude relationships for the refractive index (which is widely accepted in the UV range), dominating of the lattice band-to-band absorption compared to absorption by free electrons and nearly two-level energy structure of the dielectric excited slightly above the band-gap edge, we estimated the energy dependence of reflectivity and compared it to the experimental curve. The approach we used is somewhat similar to interpretation of ellipsometry data obtained using short laser pulses<sup>16</sup>, according to which the reflection is mostly contributed by optical parameters in a very thin surface layer, thickness of which can be estimated as  $\lambda/4\pi n \gg 4$  nm. This layer is significantly thinner compared even to the initial penetration depth  $\delta = 1/\alpha_0$  and the Fresnel formula for reflectivity can be used without big discrepancies. The assumptions made allowed to compose a simple two dimensional system (the second dimension is time), including the rate equation for concentration of the conduction band electrons

$$dn_c/dt = aW - n_c/t - gn_c^2, \quad (3)$$

where linear and quadratic recombination coefficients  $1/\tau$  and  $\gamma$  were introduced mostly for investigation of the following dynamics of relaxation of the excitation in time and space. The first term describes generation of free charges induced by the flux of photons  $W$ . Diffusivity was also neglected at this stage, so the plasma of electrons and holes can be considered as electrically neutral. Absorption coefficient  $\alpha$  is a variable depending on concentration of free electrons and on density of states in the valence band  $n_{v0}$ :

$$a = (1 - n_c/n_{v0}) \quad (4)$$

The real part of dielectric constant is then estimated as  $\epsilon = \epsilon_L - w_p/w$ , (5)

where  $\epsilon_L$  is the lattice permittivity, and the plasma frequency is calculated taking into account effective mass of electrons and holes:

$$w_p = e \left[ \frac{n_c}{w} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \right]^{1/2} \quad (6)$$

In our case,  $w_p \ll w$  and the created plasma is transparent for incident radiation. Imaginary and real part of the refraction index and the instant reflectivity are calculated for the nearly the right angle incidence:

$$k = \alpha l / 4p, \quad n = \sqrt{\epsilon + k^2}, \quad R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (7)$$

And finally, the effective reflection coefficient was calculated for a given Gaussian space and time profile of the incident flux:

$$R_e = \frac{\int_t R(t)W(t)dt}{\int_t W(t)dt} \quad (8)$$

To obtain the resulting curve shown on Fig. 6, we used only one adjustable parameter. Taking  $n_{v0} = 4 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  ensured the best fit. We see that both reflection curves demonstrate fairly good agreement.

The relationships (3, 4) allowed estimation of the spatial profiles of absorption, intensity and concentration. The last is presented on Fig. 8 for several levels of the incident energy. According to these data, the effective penetration depth increases nearly twice at the maximum intense exposure. It is still not clear, why such a change of penetration depth drastically effects the induced conductivity. To explain it, we may assume that surface layer of diamond provides very little contribution into conductivity signal compared to the deeper located layers. This surface effect could be even attributed to much faster recombination rates here (trapping at the defects does not go, as we cannot imagine such a big concentration of traps), but usual recombination of free electrons and holes provides additional absorption and this way restores reflectivity. So, it should be a sort of free charge relaxation which does not result in increased inter-band absorption. Fast formation of large number of excitons in the surface layer could be such mechanism, which blocks conductivity on the one hand and does not spend much of the absorbed energy on the second one.

### 3.2 Transient conductivity induced by multiphoton absorption and transitions from deep trapping levels

Energy of quanta provided by harmonics H1-H4 of the femtosecond Ti:Sa laser was insufficient for band-to-band electron transitions in diamond, and TPC signals in this spectral range are induced either by photo-excitation of impurities and intrinsic defects or, in some cases, by two-photon transitions. The samples were nearly transparent to the incident light, free charge carriers were homogeneously generated in the bulk and the spectra of conductivity followed the absorption spectral dependences. One of the noticeable advantages of TPC in this range, compared to conventional absorption methods, is significantly higher sensitivity allowing, in the case of diamond, to measure numbers of generated photoelectrons as low as  $10^6$ - $10^7$  (or their concentration starting from  $10^8$ - $10^9 \text{ cm}^{-3}$  in the samples we had). That allowed monitoring of deep trapping centers in high quality diamond materials the defect content of which was beyond the sensitivity range of such methods as, for instance, EPR. Contrary to VUV range, the defect content, first of all vacancies and substitutional nitrogen, known to form the donor center deposited 4 eV below the bottom of the conduction band (P1 center), made significant difference between CVD and natural samples. The last showed much higher concentration of P1 and, we assumed, rather higher content of vacancies.



Except the material dependence, using of transient conductivity technique allowed to reveal more delicate effects, which are illustrated by TPC plots measured at 800 nm (Fig. 9). The cause of the big spread of measured voltage, which was also a peculiarity of this spectral range, is still not clear. The preliminary explanation assumes statistical nature of the residual space charge left after generation of extremely low concentration of free electrons and their following trapping in course of space charge relaxation. Fortunately, the upper limit of the energy plots on Fig. 9 is always well defined, so we attribute such “lucky” measurements to complete and homogeneous space charge relaxation. The measured signal level was influenced by prehistory of irradiation. Fig. 9 shows that preliminary (or continuous) exposure of the sample to the low intensity UV light (a deuterium lamp with fiber output) increased photoconductivity in CVD diamond up to 50 times. The effect is known in literature as “induced photoconductivity” and was investigated mostly in electron irradiated diamond crystal<sup>7,17</sup>. It is attributed to populating of electron traps (or hole traps, according to other publications), nature of which is still not clearly defined. High intense laser pulses at 800 nm produced here similar but smaller effect. Contrary to CVD sample, any kind of light source (UV, IR, visible) reduced nearly twice the initial TPC voltage in the natural diamond. The initial level of photoconductivity could be retrieved after annealing at 400°C in air during one hour. Later in the text, we make an attempt to explain both phenomena, the induced conductivity in relatively contaminated CVD diamond and “depressed” conductivity natural crystals, from one point of view. The last seem to reported here for the first time in high pure diamond.

The next graph (Fig. 10) illustrates mechanisms of absorption which can be observed in pure diamond. The energy plots measured at 200 nm (H4), 267 nm (H3), 400 nm (H2), 654 nm (dye laser) and 800 nm (H1) are grouped within one frame. Some of the overlapping measurement series are substituted by lines indicating their location. We see that the dependences are nearly linear in the range 800-400 nm, which is explained by transitions from trapping levels within the band-gap, but the plots obtained in the UV range (200 and 267 nm) are quadratic due to two-photon transitions from the valence band to the conduction band. The quadratic dependences were not observed in CVD sample, being obscured by transitions from numerous defect levels.

Normalization procedure (choosing of a fixed energy of photoexcitation) applied to the TPC dependences on Fig. 10, and also to similar plots obtained for CVD diamond, allows to derive spectral dependences illustrating the mentioned above effect of low intense ambient illumination in more details (Fig. 11). We used a halogen lamp as a source of visible light and the deuterium discharge source with the irradiation spectrum centered near 260 nm. We see, that any kind of ambient illumination reduces photoconductivity in natural diamond in the range 267-400 nm but increases it in the CVD material (except visible light illumination and the excitation wavelength of 800 nm). The biggest enhancement of conductivity occurs here for combination of the deuterium lamp and the laser wavelength 654-800 nm, which stands for photoconductivity enhancement mechanism involving two kind of traps (presumably deep electron traps), the deeper of which have to be the source of electrons while the more shallow trap, when additionally populated, provides additional portions of electrons in the conduction band from energy levels located 1.55-1.9 eV below in the band-gap.

We propose a simple explanation considering the enhanced (in CVD diamond) and the quenched (in natural diamond) photoconductivity from one point of view, taking into account the result of EPR measurements showing: P1 centers in the CVD sample (substitution nitrogen in concentration  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), no traces of P1 in diamond sample, dangling bonds (or vacancies) in the CVD material, smaller signal from the dangling bonds (or vacancies) in natural diamond. The typical EPR spectrum is shown on Fig. 12 to demonstrate the both components in the CVD. In a simplified model, we have electron centers of two sorts in the CVD and only one sort in natural diamond. We assumed them to be located in a way illustrated by energy diagrams on Fig. 13. The center in charge of the variable PC is located here 2 eV below the conduction band, which provides the maxima of absorption and conductivity near 650 nm. Its initial (annealed) population is low but not zero. It can be depopulated in pure samples of natural diamond via transitions into the conduction band induced by CW sources of visible (halogen lamp) or low intense UV radiation (deuterium lamp), this way the initial conductivity in this spectral range is quenched. When the UV beam is intense enough, we observe two-photon transitions over the direct band-gap of 7 eV. The nitrogen donor center is located in a broad energy range centered 4 eV below the bottom of the conduction band. In the CVD sample its population exceeds many times population the other one. These centers behave as a source of absorption and conductivity in the UV (H3, H4) and partially in the visible range and obscure possible two-photon transitions. CW exposure to the UV light (deuterium lamp) creates conduction band electrons, a portion of which contributes to population of the upper trapping center, which drastically enhances photoconductivity in the vicinity of 2 eV.

### 3.2 Effect of electron beam exposure on enhancement of photoconductivity in the visible range

The unknown center in charge of the variable (enhanced) photoconductivity was found in all the samples at our disposal, including purest natural crystals, which allowed to derive a conclusion on intrinsic nature of such a center. The dangling bonds were also observed in all the material. So, both facts stand for the old, but not finally proved, idea related to the research in electron irradiated diamond materials<sup>6</sup>, that the enhancement is caused by vacancies or vacancy related centers. In our experiments, we exposed the sample of natural diamond to the electron beam of 2 MeV. Electrons of such energy penetrate the sample creating homogeneous concentration of defects, mostly of vacancies and of interstitial carbon. The last, which is much more mobile at high temperature, was then eliminated by annealing (1 hour and 400°C). Concentration of vacancies could be estimated from the dose of electron exposure as  $n_v \approx 0.3Q_e \text{ cm}^{-3}$ . The vacancy enriched portions of the natural diamond ( $n_v = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) were used for TPC spectroscopy measurements using an optical parametric oscillator (OPO) continuously tunable through the visible range of spectrum<sup>18</sup>. The normalized TPC spectra are presented on Fig. 14 for annealed and UV illuminated (mercury lamp) diamond and CVD diamond samples. The spectra measured in CVD are given for comparison, they reveal initial level of photoconductivity, which is close to that of non-exposed diamond, and demonstrate the attainable range of enhancement provided by the mercury lamp. The main result of the measurement is that photoconductivity of pure diamond, being enhanced once due to enriched content of vacancies, cannot be retrieved to the initial low level. We can conclude first, that vacancy centers are created being populated by electrons, which is not surprising by itself as they are produced due to inelastic collisions with electrons. The second conclusion is that no adequate capacity exists in the nitrogen-free diamond to acquire these electrons after annealing or optical transitions into conduction band. That is why the visible range photoconductivity of the electron-irradiated diamond sustains at the high level.

## 4. CONCLUSIONS

Transient photoconductivity response of natural and CVD diamond to femtosecond laser pulses in the spectral 1.5÷30 eV was investigated for the first time. No evidence for impact ionization was obtained in the VUV range until the energy of 32 eV, and the obtained photo-excitation dependences were effected, presumably, by penetration depth of incident radiation. The data obtained stand for the idea, that a thin surface layer provides significantly smaller contribution into the induced conduction compared to the bulk of diamond. To clarify this point, spectra on transient photoconductivity have to be measured in a wider spectral range. Non-linear reflection from the diamond surface was observed at high density of incident VUV radiation and attributed to saturation of absorption in the surface layer. Parameters of the induced transparency and reflectivity are simulated using Drude relationships.

Photoconductivity in the range 1.55÷6.2 eV was strongly effected by the defect content of the material. Two-photon band-to-band transitions were observed in the UV range only in the purest diamond samples. Variation of deep trap population resulted in the observed phenomena of enhanced/quenched photoconductivity in the spectral range 1.5÷2 eV. It was shown, that combination of vacancies (or vacancy related centers) and substitutional nitrogen play clue role in significant, but reversible, enhancement of photoconductivity level (up to 50 times) in CVD diamond. Exposure of diamond to high energy electron beams and to low intense UV light was shown to effect photoconductive properties of the material, which can be used either for fine trimming of diamond based photoelectron devices or for development of elements with variable (adjustable) sensitivity. The last was demonstrated to be very high for the potential diamond based devices, grace to outstanding electron mobility. The minimum number of free electrons measured in the experiment amounted to  $10^6$  (per 1 mV of TPC voltage).

Authors acknowledge financial support of the research by grants: INTAS-01-0458, RFBR-03-02-16725 and PAI-04527 ZM.

## REFERENCES

1. *Handbook of industrial diamonds and diamond films*, edited by M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow New York (1997)
2. P.Bergonzo, A.Bramilla, D.Tromson, C. Mer, B. Guizard, F.Foulon, V.Amosov, *Diamond and Rel. Mat.*, **10**, 631 (2001)
3. E. Pace, A. Pini, G Corti et al., *Diamond and Rel. Materials*, **10**, 736 (2001)
4. W.C. Walker et al., *Phys. Rev.*, **134**, A153 (1964)
5. R.A. Roberts, W.C. Walker *Phys. Rev.* **161**, 730 (1967)
6. G. Davies, S.C.Lawson, et al., *Phys. Rev. B*, **46**(20), 13157 (1992-II)

7. R.G. Farrer, L.A. Vermeulen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 2762 (1972)
8. J.-F. Hergott, M. Kovacev, H. Merdji, C. Hubert, Y. Mairesse, E. Jean, P. Breger, P. Agostini, B. Carre, P. Salieres, *Phys. Rev. A*, **66**, 021 801(R) (2002)
9. S.V. Garnov, A.S. Epifanov, S.M. Klimentov, A.A. Manenkov, A.M. Prokhorov, *Optical Engineering*, **28**, 1069 (1989)
10. S.V. Garnov, A.S. Epifanov, S.M. Klimentov, A.A. Manenkov, A.M. Prokhorov, *JETP*, **67**, 600 (1988)
11. V.P. Ageev, S.M. Klimentov, M.V. Ugarov et al., *Appl. Surf. Science*, **138-139**, 364-369 (1999)
12. J.A. van Wyk, O.D. Tucker, et al., *Phys. Rev. B*, **52**(17), 12657 (1995-I)
13. J. Gaudin, G. Geoffroy, S. Guizard, G. Petite, S.M. Klimentov, S.V. Garnov, P.A. Pivovarov, B. Carre, A. Belsky, Ph. Martin, *Appl. Phys. B* (2004)
14. *Decay of electronic excitations with defect formation in solids*, edited by Ch.B. Lushchik, A.Ch. Lushchik, Moscow, Nauka, (1989) P.60.
15. S. Preuss, M. Stuke, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 338 (1995)
16. D.H. Auston, C.V. Shank, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(20), 1120 (1974)
17. Vaitkus et al, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2384 (1993)
18. S.M. Klimentov, S.V. Garnov, S.M. Pimenov, V.I. Konov, S. Glor, W. Luethy, G.P. Weber, *Rus. J. of Quantum Electron.*, **30**(5), 459 (2000)

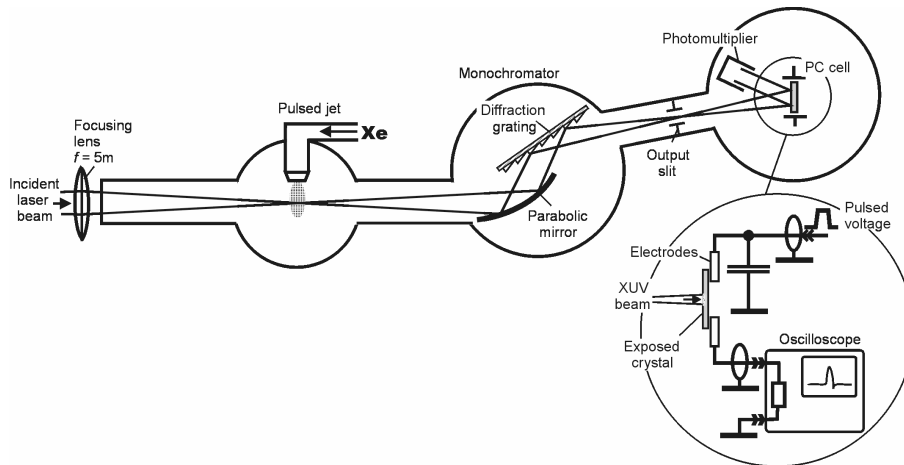


Fig. 1. Experimental set-up using high-order harmonics of femtosecond Ti:Sa laser, generated in the pulsed gas jet, for measurement of transient photoconductivity in diamond.

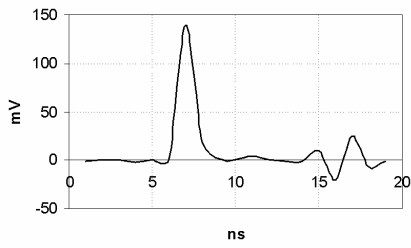


Fig. 2. Typical oscilloscope trace of transient photoconductivity in natural diamond (267 nm, 50 fs,  $\tau_r = 1.5$  ns)

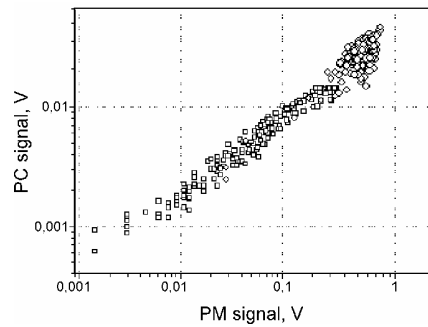
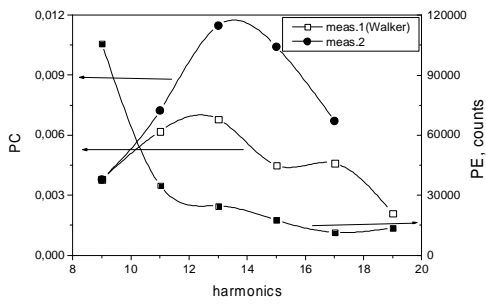
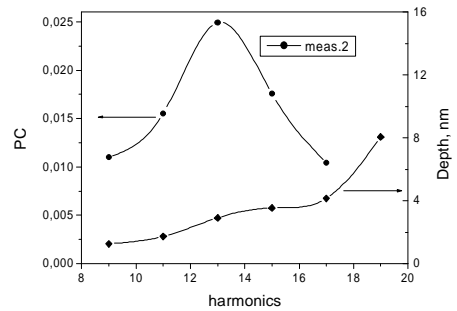


Fig. 3. Energy dependence of the conductivity voltage in CVD diamond (61.5 nm, 500 fs)



a)



b)

Fig. 4. Spectra of transient photoconductivity in natural (a) and CVD diamond (b) measured in VUV range, spectra of electron photoemission (a) and penetration depth (b) are plotted for comparison

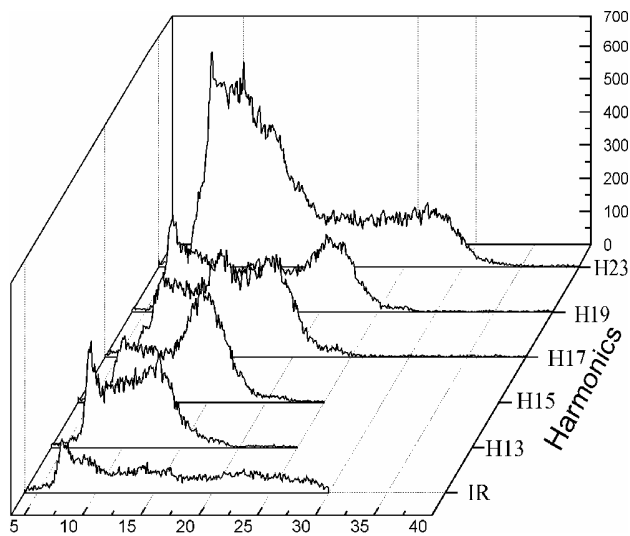


Fig. 5. Energy spectra of emitted photoelectrons in natural diamond exposed to high order harmonics of Ti:Sa laser, the spectrum at the harmonics H23 indicates possible multiplication of electrons via impact ionization.

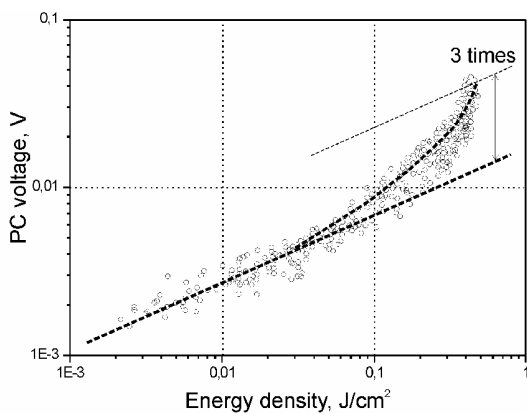


Fig. 7. Transient photo-conductivity dependence in diamond at tight focusing of the incident UV laser pulse ( $\tau=0.5$  ps,  $\lambda=160$  nm).

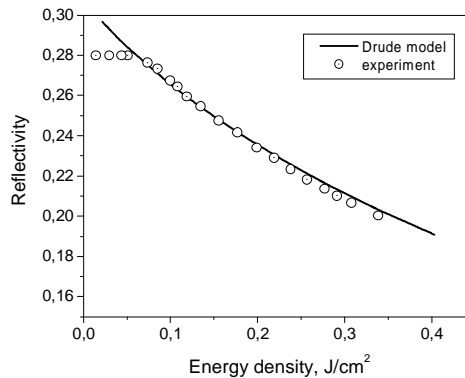


Fig. 6. The measured and simulated reflectivity dependences in diamond exposed to 0.5 ps laser pulses at the wavelength of 160 nm (H5).

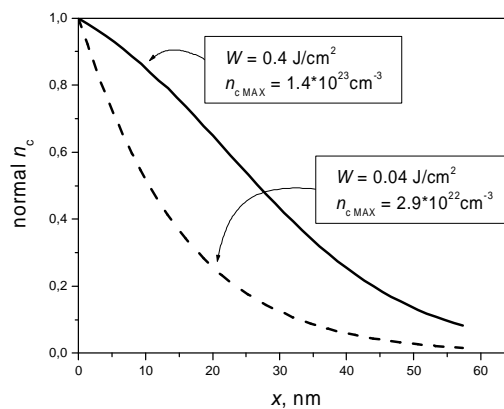


Fig. 8. Normalized concentration of electrons under the surface of diamond for two levels of incident energy.

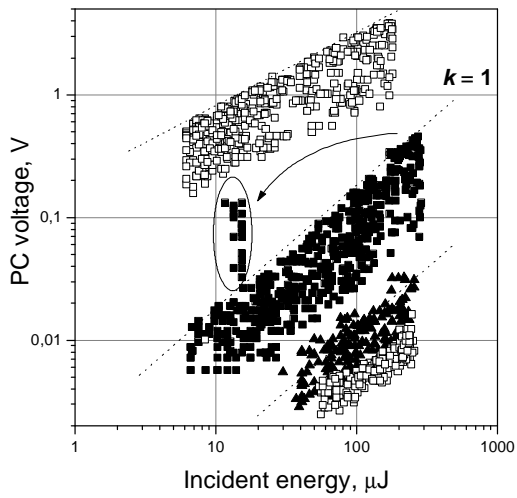


Fig. 9. Energy plots of photoconductivity in diamond materials (50 fs, 800 nm) illustrating the effect of ambient illumination and prehistory of irradiation :

- solid squares – CVD diamond (annealed),
- light squares above – the same exposed to UV (deuterium lamp),
- solid squares in circle – the same after intense laser irradiation at 800 nm,
- solid triangles – natural diamond (annealed),
- light squares below – the same exposed to UV (deuterium lamp).

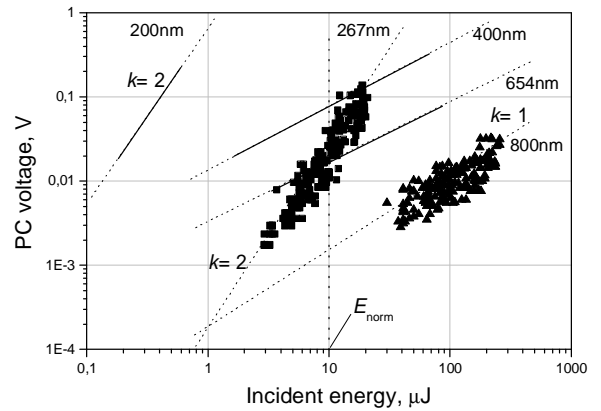
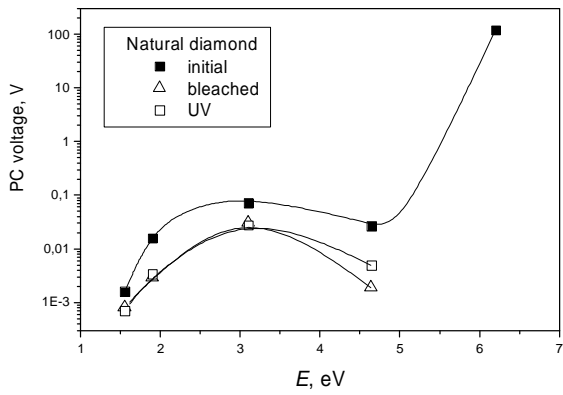
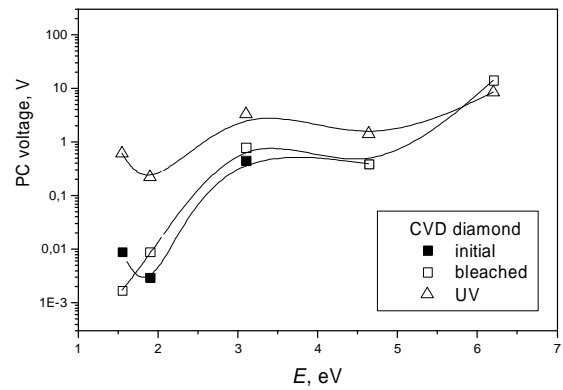


Fig. 10. Energy plots of photoconductivity (or lines showing their actual location) measured in natural diamond and different wavelengths of femtosecond laser pulses: quadratic dependences at 200+267 nm correspond to two-photon electron transitions.



a)



b)

Fig. 11. Spectral dependences illustrating quenching of photoconductivity in natural diamond (a) and enhancement of photoconductivity in CVD sample (b).

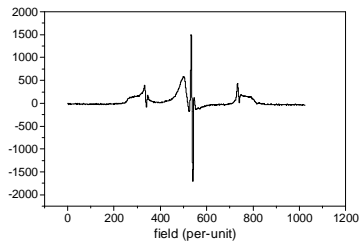


Fig. 12. Spectrum of EPR signal in CVD diamond: the sharp central peak and the side satellites correspond to substitutional nitrogen (P1 center), broad line in the middle is attributed to dangling bonds (including vacancies).

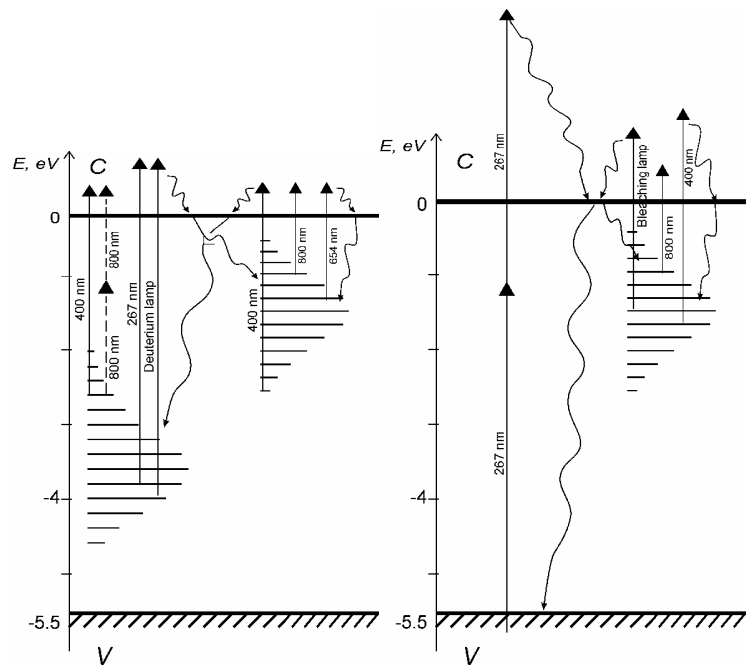


Fig. 13. Energy structure of defect levels in the band-gap of diamond and possible electron transitions at wavelengths used in the experiment: CVD diamond (on the left), natural crystal of high purity (on the right).

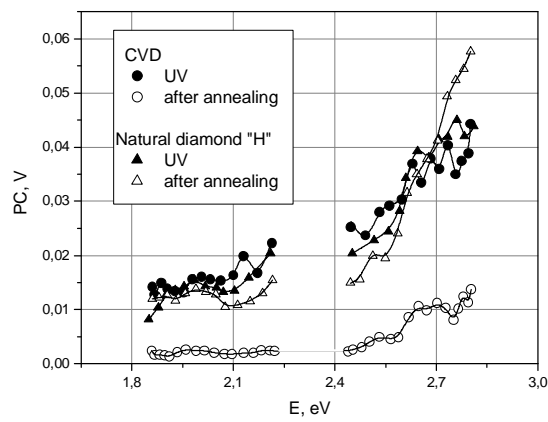


Fig. 14. Spectra of transient photoconductivity measured in natural diamond enriched by vacancies via exposure to electron beam (concentration of vacancies  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Similar spectra in not-exposed CVD diamond are given for comparison.

# Radiation damages to amorphous-carbon optical coatings

L. Juha<sup>a</sup>, M. Bittner<sup>a,b</sup>, M. De Grazia<sup>c</sup>, J. Feldhaus<sup>d</sup>, J. Gaudin<sup>e</sup>, S. Guizard<sup>e</sup>, S. Jacobi<sup>f</sup>, M. Kozlová<sup>a</sup>, J. Krása<sup>a</sup>, J. Krzywinski<sup>g</sup>, H. Merdji<sup>c</sup>, C. Michaelsen<sup>h</sup>, T. Mocek<sup>a</sup>, R. Nietubyc<sup>g</sup>, M. Jurek<sup>g</sup>, J. Polan<sup>a</sup>, A. R. Präg<sup>a</sup>, B. Rus<sup>a</sup>, R. Sobierajski<sup>i</sup>, B. Steeg<sup>d</sup>, M. Störmer<sup>f</sup>, M. Stupka<sup>a</sup>, V. Vorlíček<sup>a</sup>, J. Wiesmann<sup>h</sup>, J. Wild<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic

<sup>b</sup>Department of Vacuum Physics and Electronics, Charles University in Prague, Ke Karlovu 3, 121 16 Prague 2, Czech Republic

<sup>c</sup>Saclay Laser-matter Interaction Center (SLIC), CEA Saclay – DRECAM/SPAM, Bâtiment 522, 91 191 Gif Sur Yvette, France

<sup>d</sup>HASYLAB/DESY, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg, Germany

<sup>e</sup>Laboratoire des Solides Irradiés, CEA/DSM/DRECAM, CNRS et Ecole Polytechnique, Ecole Polytechnique, 91 128 Palaiseau, France

<sup>f</sup>GKSS Research Center, Max-Planck-Strasse 1, D-21502 Geesthacht, Germany

<sup>g</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, PL-02-668 Warsaw, Poland

<sup>h</sup>Incoatec GmbH, Max-Planck-Strasse 2, D-21502 Geesthacht, Germany

<sup>i</sup>Warsaw University of Technology, Ul. Sw A. Boboli 8, PL-02-525 Warsaw, Poland

## ABSTRACT:

The multi-mJ, 21-nm soft-x-ray laser at the PALS facility was focused on the surface of amorphous carbon (a-C) coating, developed for heavily loaded XUV/x-ray optical elements. AFM (Atomic Force Microscopy) images show 3-micrometer expansion of the irradiated material. Raman spectra, measured with an Ar<sup>+</sup> laser microbeam in both irradiated and unirradiated areas, confirm a high degree of graphitization in the irradiated layer. In addition to this high-fluence ( $\sim 1 \text{ J/cm}^2$ ), single-shot experiment, it was necessary to carry out an experiment to investigate consequences of prolonged XUV irradiation at relatively low fluence. High-order harmonic (HH) beam generated at the LUCA facility in CEA/Saclay Research Center was used as a source of short-wavelength radiation delivering high-energy photons on the surface at a low single-shot fluence but with high-average power. a-C irradiated at a low fluence, i.e.,  $< 0.1 \text{ mJ/cm}^2$  by many HH shots exhibits an expansion for several nanometers. Although it is less dramatic change of surface morphology than that due to single-hot x-ray-laser exposure even the observed nanometer-sized changes caused by the HH beam on a-C surface could influence reflectivity of a grazing incidence optical element. These results seem to be important for estimating damages to the surfaces of highly irradiated optical elements developed for guiding and focusing the ultra-intense XUV/x-ray beams provided by new generation sources (i.e., VUV FEL and XFEL in Hamburg; LCLS in Stanford) because, up to now, only melting and vaporization, but not graphitization, have been taken into account.

**Keywords:** amorphous carbon, radiation damages, XUV radiation, soft X-rays, free-electron laser, short-wavelength laser, high-order harmonics, atomic force microscopy

## 1. INTRODUCTION

The next generation short-wavelength free-electron lasers (FEL) are either in commissioning phase (VUV FEL in Hamburg) or under construction (LCLS in Stanford, XFEL in Hamburg). Operation of these facilities could be seriously limited by radiation-induced damage to mirrors manipulating the output beam. Grazing-incidence mirrors coated with amorphous-carbon films [1-3] seem to be suitable not only for the operating conditions of a VUV FEL ( $6 \text{ nm} < \lambda < 60 \text{ nm}$ ,  $\tau \sim 100 \text{ fs}$ ,  $E_p \sim 50 \text{ }\mu\text{J}$ ) but also for future facilities working at even shorter wavelengths ( $E_{\text{phot}} \sim 1\text{-}10 \text{ keV}$ ).



XUV/x-ray radiation stability of the a-C coatings was first investigated with soft x-ray laser (sub-100-ps pulses of 21.2-nm radiation) at relatively high fluence, i.e.,  $\sim 1 \text{ J/cm}^2$ . However, the VUV FEL grazing incidence optics will be exposed to short-wavelength radiation at a much lower fluence ( $\sim 10 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ ) but for longer periods. It is thus necessary to carry out experiments to investigate the consequences of prolonged irradiation at relatively low fluence. The XUV high-order harmonic (HH) beam was used as a source of short-wavelength radiation delivering high-energy photons to the surface at a low single-shot fluence but with high-average power due to the high repetition rate of the Ti:Sapphire laser.

## 2. EXPERIMENTAL

The samples used here for testing the radiation stability of amorphous carbon optical coatings were (40-45)-nm a-C layers deposited on silicon substrate in GKSS/Incoatec (Geesthacht, Germany). The amorphous carbon (a-C) films were produced on planar, well-polished silicon substrates in an ultrahigh-vacuum chamber by DC magnetron sputtering. The deposition equipment comprised two magnetron sources with diameters of 3 inches. The water-cooled substrate holder rotated in order to achieve uniform film thickness. A computer-driven shutter between target and substrate controlled the deposition time. The deposition rates were varied between 0.02 and 0.2 nm/s. The sputtering gas was high purity argon (99.99999 %) with a typical pressure between 0.1 and 0.3 Pa. The base pressure in the deposition chamber was below  $10^{-5}$  Pa. The films were routinely characterized in the lab with unpolarized Cu-K $\alpha$  radiation using an X-ray reflectometer (Bruker AXS D8) equipped with a reflectometry stage and a primary Göbel mirror. The reflectometry curves were fitted using the Bruker AXS simulation software. Film thickness and density were both determined. Furthermore, the film properties were measured at relevant wavelengths in the XUV and soft X-ray range at the soft X-ray reflectometry beamline G1 at HASYLAB/DESY. This reflectometer covers an energy range between 40 and 1200 eV. The beam size at the sample surface is 0.85 mm x 2.2 mm. The energy resolution is 1/140 - 1/200. The radiation at G1 is s-polarized and the measured signals are normalized to the incoming flux. The flux on the sample surface is between  $2 \times 10^9$  and  $2 \times 10^{11}$  photons/(100 mA  $\Delta E$  s). The reflectometry curves were simulated using D. L. Windt's free IMD (Version 4.1.1) simulation software, which ran on the IDL (Version 5.2) platform. The simulations were used to determine key a-C film properties such as thickness and roughness. Sample S63a was heated up in an oven from laboratory temperature to 1000°C within 50 minutes and then annealed at this temperature for 30 minutes to demonstrate a thermal graphitization of the a-C layer. For more details on production and characterization of the samples see [1-3].

Prague Asterix Laser System (PALS) is iodine photodissociation laser operating at 1315 nm which produces 300-ps long pulses with energy of several hundreds of J [4]. One of its routine applications is driving a soft x-ray laser (see Fig. 1 - right). Joule-level prepulse was followed by the main pulse with an energy of hundreds J. Both the pulses were focused by a combination of aspherical and cylindrical lenses to zinc slab target where they produced hot zinc plasma with inversion population between electron states of Ne-like ions. Lasing at a wavelength of 21.2 nm occurs along the lateral axis of the plasma column due to amplified spontaneous emission (ASE). Double-pass amplification was realized in configuration with a planar Si/Mo multilayer mirror which returns arising beam once again into active medium. The output pulses have a wavelength of 21.2 nm, time duration less than 100 ps, divergence of about 5 mrad and energy from  $\sim 100 \mu\text{J}$  to  $\sim 1 \text{ mJ}$  [5]. Ne-like Zn laser beam entered inwards the cylindrical PALS chamber (see Fig. 1 - left) through the tight aperture and the removable 400-nm thick aluminium filter. Transmission of the filter is about 50% for 21.2-nm radiation and nearly zero for all wavelengths above 80 nm. Nearly-on-axis focusing setup was realized [6]. Axis of spherical multilayer Si/Mo mirror (focal length  $\sim 38 \text{ cm}$ , diameter = 2.54 cm) was turned about  $3^\circ$  with respect to the axis of incoming beam in the horizontal plane of experiment. Spot size and intensity of the focused laser on a sample surface was varied due to sample movement along the beam axis. Interaction between soft x-ray beam and solid targets was investigated using several diagnostics. Sample surface was observed from the front side by CCD camera with a magnification sufficient to rough observation of spot-size variations.

During high-harmonic generation (HHG) some of the energy of super-intense laser field can be converted in a suitable medium into high odd harmonics of fundamental frequency (for more details about the process see [7,8]). In our experiment the Ti:Sapphire laser LUCA (Laser Ultra Court Accordable;  $\lambda=800 \text{ nm}$ ,  $\tau=60 \text{ fs}$ ,  $E_p=100 \text{ mJ}$ ; repetition rate=20 Hz) operated by the CEA/Saclay Research Center was focused into a rare-gas (argon, xenon) cell. A high-harmonic beam with XUV wavelengths is generated at the focus. Important to our experiment were mainly the 11<sup>th</sup> (72.7 nm), 13<sup>th</sup> (61.5 nm), and 15<sup>th</sup> (53.3 nm) harmonics. Higher harmonics are generated with lower efficiency while

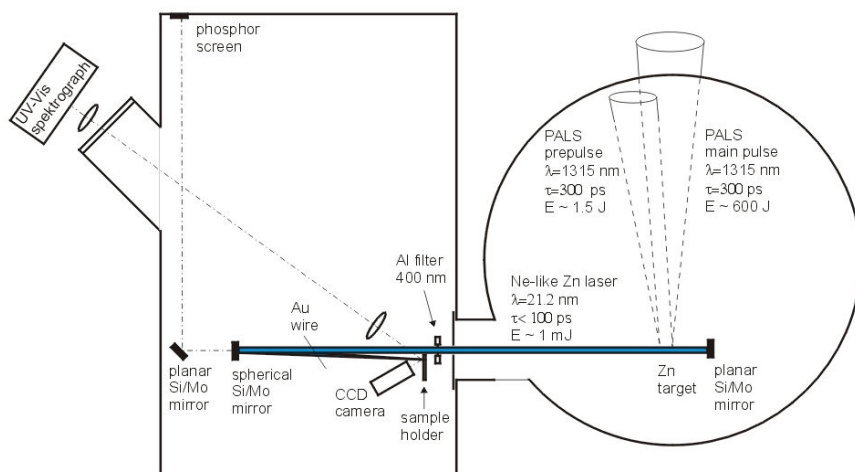


Figure 1 Top-view scheme of PALS vacuum interaction chambers: Ne-like Zn laser was operated in spherical (right) chamber; damage experiments were conducted in cylindrical (left) chamber.

lower harmonics were cut off by a transmission filter (a free standing 100-nm Sn foil). The HH pulse has an effective duration of 20 fs and at an energy of about  $\sim 10$  nJ.

The HH beam was focused onto the sample surface by a parabolic mirror and irradiation was performed for a chosen period. A total dose of about  $2.4 \text{ J/cm}^2$  and  $7.2 \text{ J/cm}^2$  was achieved due to irradiation for 20 and 60 minutes, respectively. The fluence of a single pulse did not exceed  $100 \mu\text{J/cm}^2$ .

Irradiated surfaces were investigated by AFM microscope in tapping mode (D3100 NanoScope Dimension controlled by NanoScope IV Control Station, Veeco; USA). To study structural changes induced in a-C by XUV/x-ray radiation Raman measurements were performed, in the usual back scattering geometry, a Raman spectrometer (Renishaw Ramascope; UK) equipped with a CCD camera and a Leica microscope DMLP. Typically,  $\text{Ar}^+$  laser (514.5 nm) spots with diameter of  $4 \mu\text{m}$  were used. This tool enabled us to probe selected locations on the sample surface.

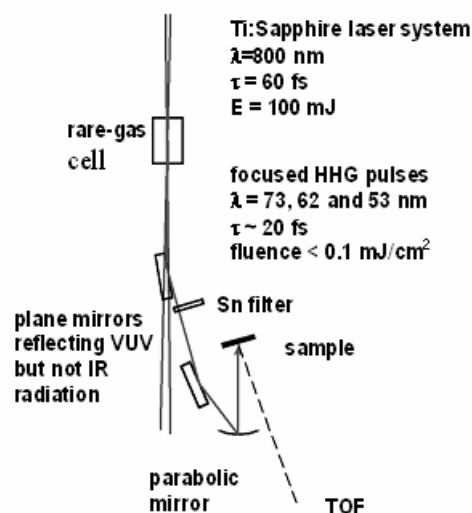


Figure 2 Scheme of the experiment with the beam of high-order harmonics.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Initial experiments conducted with neon-like zinc soft x-ray laser laser showed strong volume expansion (Figure 3a) following material exposure to a single pulse at relatively high fluence, i.e.,  $\sim 1 \text{ J/cm}^2$ . Raman measurement confirms that this is due to the massive graphitization of the amorphous carbon layer (Figure 3b).

The same coating irradiated at by many shots from a low fluence HH beam exhibits expansion of several nanometers (Figure 3). Similar exposures, i.e.  $\sim 1 \text{ J/cm}^2$  in total, to an optical coating can be expected from guiding and/or focusing  $10^5$  VUV-FEL pulses. It is clearly seen in Figures 3 and 4 that the transition from amorphous carbon to nanocrystalline graphite induced by Ne-like Zn laser was not initiated by the HH beam. This means that it is not only total dose but also the dose rate and material heating [9,10] that control the efficiency of the graphitization process. However, even the observed nanometer-sized changes in surface morphology could influence the optical properties

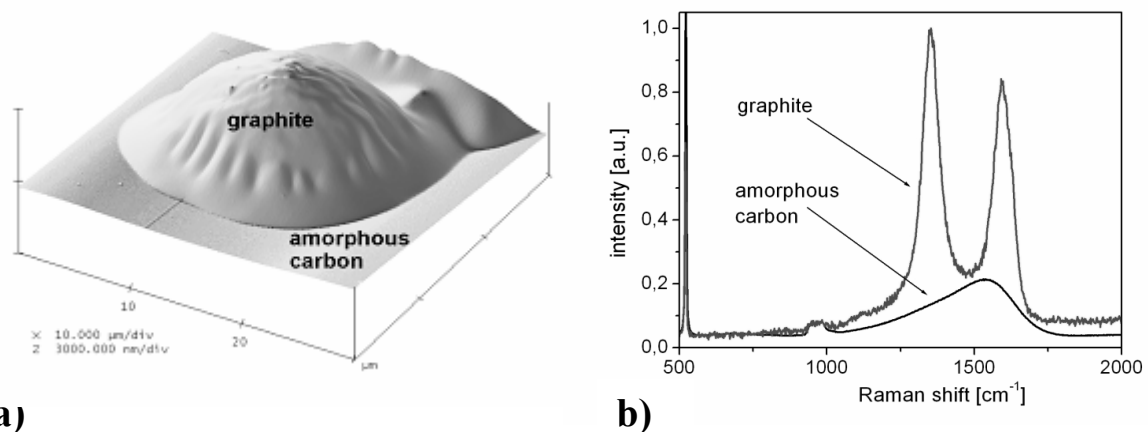


Figure 3 (a) Topographic AFM image of the a-C surface irradiated with a single pulse of Ne-like Zn laser at a fluence of  $1\text{J}/\text{cm}^2$ . (b) Raman spectra of irradiated and unirradiated a-C.

of a grazing incidence element due to an increase in its roughness.

Although the Raman band at  $1530\text{ cm}^{-1}$  (its shape provides information on the ratio of graphite -  $\text{sp}^2$  and diamond -  $\text{sp}^3$  bonds) did not change after HHG irradiation (Figure 5), photoluminescence (PL) was detected in the background of the Raman signal, which is a characteristic of amorphous-carbon layers with low micro-hardness. The increasing PL signal could therefore indicate an early stage in the graphitization process. Further investigation of the structural changes caused in a-C layers by HH radiation is in progress.

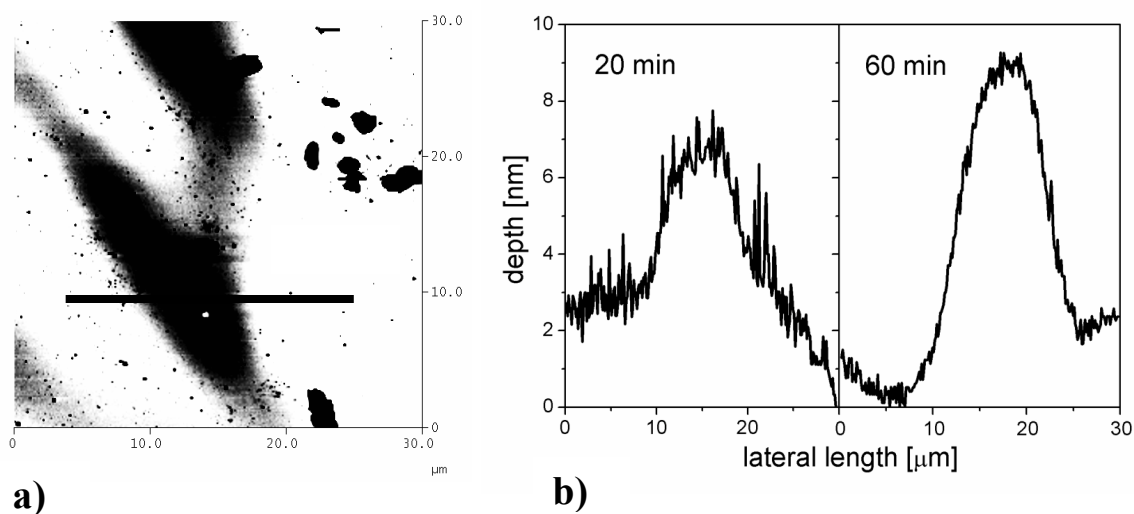


Figure 4. (a) Topographic AFM image of the a-C surface exposed to focused HH beam for 60 min, (b) profiles measured in the corresponding points of spots irradiated for 20 and 60 min.

The damages observed on HH-irradiated surfaces are rather due to a radiolytic cleavage of C-C bonds than surface overheating leading to graphitization. Let assume all the energy HH-pulse energy fully absorbed in 10-nm near surface layer at the upper fluence limit, i.e.  $0.1\text{ mJ}/\text{cm}^2$  and material specific heat and density of  $0.6\text{ J}/(\text{gK})$  and  $2.4\text{ g}/\text{cm}^3$ , respectively. Then the layer could be heated up to  $90^\circ\text{C}$  for a very short period of time. In Figure 6 the thermal

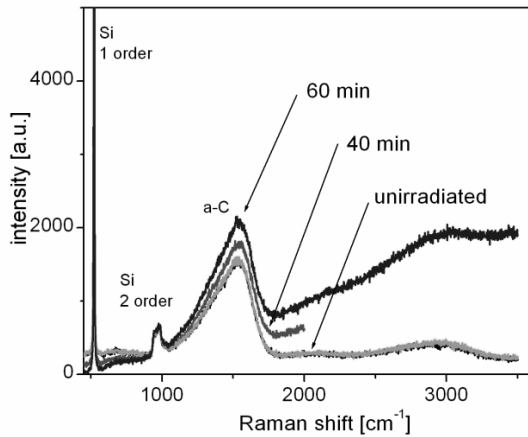


Figure 5 Raman spectra of amorphous-carbon coatings damaged by high-harmonic radiation.

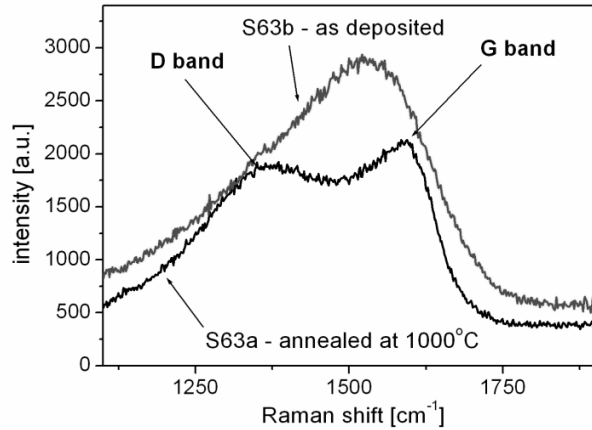


Figure 6 Raman spectra of a-C samples (a) as deposited and (b) annealed at 1000°C for 30 minutes.

graphitization of a-C layer is demonstrated after 30-min annealing of the a-C sample at 1000°C. Typical Raman spectra of a-C have the shape with two overlapping bands – high-frequency G and low-frequency D. Increase of the D-band after sample annealing is indicative of the increasing amount of the  $sp^2$  bonds in the material [11]. However, thermal graphitization cannot follow the HH irradiation because surface temperature is too low even if 100 % of radiation energy would be absorbed and thermalized in the near-surface layer. Single-photon damages to material structure occur there, as suggested by Deacon [12] and demonstrated with synchrotron radiation as photo-induced materials removal [13,14] as well as expansion [14].

#### 4. CONCLUSIONS

Raman spectroscopy and AFM analysis showed some irreversible changes, specifically material expansion and graphitization, in a-C layers irradiated with focused coherent short-wavelength radiation at high single-shot fluence (soft x-ray beam of Ne-like Zn laser) as well as at low single-shot fluence but high average power (XUV beam of high-order harmonics). The latter case indicated that the changes are of radiation-chemical character because mildly focused low-energy HH pulses may heat the a-C near-surface layer only for  $\sim 10$  degrees. It is very unlikely that such a temperature jump could be responsible for a phase transition in a-C. It testifies to a key role of the radiation (photo-induced), nonthermal processes in damaging the a-C optical coatings by the XUV beam. These results seem to be important for estimating the damages to surfaces of highly irradiated optical elements developed for guiding and focusing ultra-intense XUV/x-ray beams provided by next generation sources (i.e., VUV FEL and XFEL in Hamburg; LCLS in Stanford) because, up to now, only melting and vaporization, and not graphitization, have been taken into account.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially funded by the European Commission (G1MA-CI-2002-4017; CEPHEUS and EU Transnational Access to Research Infrastructures; SLIC), by the Czech Ministry of Education from program of the National Research Centers (Project LC528) and program INGO (Grants LA055 and 1P2004LA235), by the Academy of Sciences of the Czech Republic (Grant Z10100523) and by the State Committee for Scientific Research of the Republic of Poland (Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ 27/2003-2005). The authors thank to the staff of Prague Asterix Laser System (PALS; Prague) and Laser Ultra Court Accordable (LUCA; Saclay) for their support.

## REFERENCES

- [1] S. Jacobi, B. Steeg, J. Wiesmann, M. Stoermer, J. Feldhaus, R. Bormann, C. Michaelsen: "Characterization of amorphous carbon films as total-reflection mirrors for XUV free-electron lasers", *Proc. SPIE* **4782**, 113-121 (2002).
- [2] B. Steeg, L. Juha, J. Feldhaus, S. Jacobi, R. Sobierajski, C. Michaelsen, A. Andrejczuk, J. Krzywinski: "Total reflection amorphous carbon mirrors for VUV Free Electron Laser", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 657-659 (2004).
- [3] M. Stoermer, A. L. Cloup, F. Felten, S. Jacobi, B. Steeg, J. Feldhaus, R. Bormann: "Investigations of large x-ray optics for free electron lasers", *Proc. SPIE* **5533**, 58-65 (2004).
- [4] K. Jungwirth, A. Cejnarová, L. Juha, B. Králiková, J. Krása, E. Krouský, P. Krupičková, L. Láska, K. Mašek, T. Mocek, M. Pfeifer, A. Präg, O. Renner, K. Rohlena, B. Rus, J. Skála, P. Straka, and J. Ullschmied, "The Prague Asterix Laser System PALS," *Phys. Plasma* **8**, 2495-2501 (2001).
- [5] B. Rus, T. Mocek, A. R. Präg, M. Kozlová, G. Jamelot, A. Carillon, D. Ros, D. Joyeux, D. Phalippou: "Multi-millijoule, highly coherent X-ray laser at 21 nm operating in deep saturation through double-pass amplification", *Phys. Rev.* **A66**, 063806-12 (2002).
- [6] M. Bittner, L. Juha, B. Rus, M. Kozlova, J. Krasa, Z. Otcenasek, J. Polan, M. Stupka, A. R. Praeg, R. Sobierajski, L. Ryc: "Material ablation induced by focused 21.2-nm radiation from Ne-like Zn x-ray laser", *Proc. SPIE* **5777**, 965-969 (2005).
- [7] P. Balcou, R. Haroutunian, S. Sebban, G. Grillon, A. Rouse, G. Mullot, J.-P. Chambaret, G. Rey, A. Antonetti, D. Hulin, L. Roos, D. Descamps, M.B. Gaarde, A. L'Huillier, E. Constant, E. Mevel, D. von der Linde, A. Orisch, A. Tarasevitch, U. Teubner, D. Klöpfel, W. Theobald: "High-order-harmonic generation: towards laser-induced phase-matching control and relativistic effects", *Appl. Phys.* **B74**, 509-515 (2002).
- [8] J. G. Eden: "High-order harmonic generation and other intense optical field-matter interactions: review of recent experimental and theoretical advances", *Prog. Quant. Electron.* **28**, 197-246 (2004).
- [9] T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, V. V. Kononenko, E. V. Zavedeev, V. I. Konov, G. Dumitru, V. Romano: "Laser-induced spallation in diamond-like carbon films", *Appl. Phys.* **A79**, 543 – 549 (2004).
- [10] V. V. Kononenko, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, M. N. Sinyavskii, V. I. Konov, F. Dausinger: "Effect of the pulse duration on graphitisation of diamond during laser ablation", *Quant. Electron.* **35**, 252-256 (2005) and references cited therein.
- [11] A. C. Ferrari, J. Robertson: "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Phys. Rev.* **B61**, 14095–14107 (2000).
- [12] D. A. G. Deacon: "Optical coating damage and performance requirements in free electron laser", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **A250**, 283-288 (1986).
- [13] Y. Zhang: "Synchrotron radiation direct photo-etching of polymers", *Adv. Polym. Sci.* **168**, 291-340 (2004) and references cited therein.
- [14] O. Maida, N. Kohma, M. Ueno, A. Shibuya, T. Kanashima, M. Okuyama, and H. Ohashi, "Evaporation and expansion of polytetrafluoroethylene induced by irradiation of soft X-rays from Spring-8 undulator," *Jpn. J. Appl. Phys.* - Part 1 **40A**, 2435-2439 (2001).

## PROCESSUS ÉLECTRONIQUES D'EXCITATION ET DE RELAXATION DANS LES SOLIDES DIÉLECTRIQUES EXCITÉS PAR DES IMPULSIONS IR ET XUV ULTRACOURTES

Nous avons étudiés l'excitation d'un solide diélectrique par une impulsion laser femtoseconde (fs) intense dans le domaine visible où XUV. Ce type d'irradiation produit des électrons excités avec des énergies initiales qui vont de quelques eV à quelques dizaines d'eV au dessus du bas de la bande de conduction. La relaxation de ces électrons est à l'origine de nombreux phénomènes tels que l'ablation laser, le claquage optique ou le transport des électrons "chauds" dans les matériaux à intérêt technologique (SiO<sub>2</sub> et diamant). L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier de façon directe et de mieux comprendre ces mécanismes de relaxation électroniques. Deux techniques expérimentales complémentaires, utilisant les impulsions XUV ultrabrèves, issues de la génération d'harmoniques d'ordres élevés, ont été mises oeuvre pour mener à bien ces études. Tout d'abord, les expériences de photoémission ont permis de mettre en lumière un nouveau mécanisme d'absorption du rayonnement par les électrons de la bande de conduction : les transitions multiphotoniques interbandes. Nos résultats montrent que ce processus est le mécanisme dominant d'échauffement des électrons. Cette conclusion est de plus corroborée par les résultats d'un modèle théorique basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. D'autre part, des expériences "pompe/sonde" de photoémission résolue en temps ont eu pour but de sonder la population d'électrons excités par une impulsion XUV et de suivre son évolution temporelle sur une échelle de temps fs à ps. Les temps de décroissance mesurés sont de l'ordre de quelques ps pour des électrons de 30 eV. L'interprétation de ces durées de vie longue est problématique. Nous suggérons un modèle de relaxation en deux étapes, tout d'abord purement électronique et rapide, puis d'interaction avec le réseau plus lente, pour expliquer ces résultats expérimentaux. Le second type d'expériences porte sur une spectroscopie de photoconduction sur du diamant. En utilisant les harmoniques d'ordres élevés comme source d'excitation nous avons mesuré le courant de déplacement induit qui permet d'accéder au nombre d'électrons excités en fonction de l'énergie des photons incidents. Cette information permet d'étudier l'efficacité de l'ionisation par impact (collision inélastique électron/électron). Nos résultats peuvent s'interpréter par la structure particulière du diamant qui comporte une deuxième bande interdite 10 eV au dessus du bas de la bande de conduction. Des simulations Monte-Carlo permettent de confirmer cette interprétation.

### RELAXATION AND EXCITATION ELECTRONIC PROCESSES IN DIELECTRICS IRRADIATED BY ULTRAFAST IR AND VUV PULSES

We studied excitation and relaxation of electrons involved during interaction of visible and VUV femtosecond pulses with dielectrics. The generated population of hot electrons, having energy of few eV to few tens of eV above the bottom of the conduction band, is responsible of phenomena ranging to defect creation to optical breakdown. Owing to two techniques : photoemission and transient photoconductivity we improve the understanding of the The first photoemission experiments deal with dielectrics irradiated by 30 fs IR pulses. The photoemission spectra measured show a large population of electrons which energy rise up to 40 eV. We interpret this result in terms of a new absorption process : direct multiphotons interbranch transitions. The 2nd type of photoemission experiments are time resolved "pump/probe" investigation. We study the relaxation of electrons excited by a VUV pulses. We used the high order harmonics (HOH) as light sources. We found surprisingly long decay time in the range of ps timescale. Last type of experiments is photoconductivity studies of diamond samples. Using HOH as light source we measure the displacement current induced by excited electrons in the conduction band. Those electrons relax mainly by impact ionisation creating secondary electrons. Hence by probing the number of electrons we were able to measure the efficiency of these relaxation processes. We observe a diminution of this efficiency when the energy of exciting photons is above 20 eV. Owing to Monte-Carlo simulation we interpret this result in terms of band structure effect.